

МІНІСТЕРСТВО АГРАРНОЇ ПОЛІТИКИ ТА ПРОДОВОЛЬСТВА УКРАЇНИ
МИКОЛАЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ АГРАРНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ФАКУЛЬТЕТ АГРОТЕХНОЛОГІЇ

Кафедра ґрунтознавства та агрохімії

Гирля Л. М.

Курс лекцій

для вивчення дисципліни «Хімія»

Галузь знань 1001 «Техніка та енергетика аграрного виробництва»

напрямок підготовки 6. 100102

«Процеси, машини та обладнання агропромислового виробництва»

Освітньо-кваліфікаційний рівень «Бакалавр»

Кваліфікація бакалавр з інженерії сільського господарства

МИКОЛАЇВ

2014

Зміст

МОДУЛЬ I. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТА ЗАКОНИ ХІМІЇ

ЛЕКЦІЯ №1. ВСТУП. ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ТА СТЕХІОМЕТРИЧНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ.....3

ЛЕКЦІЯ №2. ОСНОВНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕБІГУ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ.....12

ЛЕКЦІЯ №3. БУДОВА АТОМА І ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА.....21

ЛЕКЦІЯ №4. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК ТА БУДОВА МОЛЕКУЛ.....38

МОДУЛЬ II. РОЗЧИНИ

ЛЕКЦІЯ №5. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОЗЧИНІВ.....48

ЛЕКЦІЯ №6. РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ.....56

МОДУЛЬ III. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ. ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

ЛЕКЦІЯ №7. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ.....77

ЛЕКЦІЯ №8. ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА ЕЛЕКТРИЧНОЇ ЕНЕРГІЇ.....75

ЛЕКЦІЯ №9. ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ.....87

ЛЕКЦІЯ №10. ЕЛЕКТРОЛІЗ. ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕКТРОЛІЗУ В ПРОМИСЛОВОСТІ.....96

ЛЕКЦІЯ №11. КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ, ЗАХИСТ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ.....105

МОДУЛЬ IV. ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ

ЛЕКЦІЯ №12. S-ЕЛЕМЕНТИ.....117

ЛЕКЦІЯ №13. P-ЕЛЕМЕНТИ.....130

ЛЕКЦІЯ №14. D-ЕЛЕМЕНТИ.....150

ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНИХ ЛІТЕРАТУРНИХ

ДЖЕРЕЛ ТА ЗАКОНОДАВЧО-НОРМАТИВНИХ АКТІВ.....170

Лекція 1

ВСТУП. ФУНДАМЕНТАЛЬНІ ТА СТЕРЕХІОМЕТРИЧНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ.

ПЛАН

1. Хімія як розділ природознавства.
2. Основні хімічні поняття і закони.
3. Систематика неорганічних сполук.
4. Хімічний еквівалент. Закон еквівалентів.

1. Хімія як розділ природознавства

Хімія належить до природничих наук і вивчає склад, будову, властивості і перетворення речовин, а також явища, що супроводжують ці перетворення. Визначення хімії, як науки вперше дав М.В. Ломоносов: “Хімічна наука розглядає властивості і зміни тіл, склад тіл, пояснює причину того, що з речовинами під час хімічних перетворень відбувається”. За Менделєєвим, хімія-це вчення про елементи та їхні сполуки. Хімія тісно пов’язана з фізикою. “Ці дві науки-писав Ломоносов так поєднані між собою, що одна без одної досконаліми бути не можуть”. Хімія стикається також з іншими природничими науками, особливо з геологією і біологією. На межі між хімією і геологією виникла наука геохімія, що вивчає поширеність і міграцію хімічних елементів у різних системах Землі. Між хімією і біологією сформувались науки-біохімія, біонеорганічна та біоорганічна хімія, що вивчають хімічні процеси в живих організмах. Космохімія вивчає склад космічних тіл і міграцію елементів у Всесвіті.

Найважливіше завдання хімії-добування речовин з наперед заданими властивостями і інтенсифікація промислових виробництв, створення безвідходних технологій. Не менш важливе завдання її-використання енергії хімічних перетворень. Хімію можна назвати індустрією чудових перетворень. Вона дозволяє синтезувати матеріали, яких немає в природі, використовувати їх для створення різноманітних машин і приладів, для будівництва житла і виробництва товарів народного споживання. Хімічна промисловість випускає синтетичний каучук, пластичні маси, штучне волокно, лікарські речовини та багато іншого. У великих кількостях виробляються продукти основної хімічної промисловості-кислоти, луги, солі. У сільському господарстві широко застосовуються мінеральні добрива, хімічні засоби захисту рослин і регулятори їх росту, хімічні добавки до корму тварин, консерванти кормів, багато полімерних матеріалів. Використовуючи хімічні методи, добувають метали, що є основою індустріалізації країни, а також здійснюють їх захист від корозії. Можливості хімії

невичерпні. Лише з нафти можна добувати понад 20 тисяч органічних речовин, а з кам'яного вугілля –ще більше. Безмежне її застосування для виробництва широкого і різноманітного споживання. У наш час хімічна промисловість випускає продукцію більш як 50 тисяч найменувань.

Останнім часом одним з найважливіших завдань, що постали перед людством, стала охорона навколишнього середовища. У вирішенні таких питань, як очистка стічних вод, контроль чистоти вод і атмосфери, створення безвідхідних виробництв, тощо, важлива роль належить хімічній науці і промисловості.

Хімія, як і будь-яка інша природнича наука – фізика, біологія, геологія, - вивчає навколишній світ. Предметом природничих наук є матерія і рух в їх непорушній єдності. Матерія існує незалежно від свідомості людини і може лише сприйматися органами її чуття. Загальнонаукове поняття матерії охоплює весь навколишній світ, всі предмети і явища в їхньому взаємозв'язку, відомо дві основні форми існування матерії: речовина і поле. Під речовиною розуміють об'єднання матеріальних частинок, наприклад молекул, атомів, електронів, тощо, що мають власну масу спокою, яка може перетворитися у масу руху.

Хімічна речовина як форма існування матерії характеризується за даних умов повними хімічними і фізичними властивостями. Розрізняють чотири стани речовини: твердий, рідкий, газоподібний та стан плазми. Кожна наука вивчає свою форму руху матерії. Предметом хімії є хімічна форма руху, яка виявляється у ході хімічних реакцій. Характерною особливістю хімічної форми руху, на відміну від інших, є те, що при хімічних процесах речовини, молекули, іони не зберігають свого початкового складу і структури, а зазнають перетворень. Фізичні процеси характеризуються збереженням складу речовини.

2. Основні хімічні поняття і закони.

Молекула-це найменша частинка даної речовини, що володіє її хімічними властивостями. Хімічні властивості молекули визначаються її складом і хімічною будовою. Атом – це найменша частинка хімічного елемента, що входить до складу молекул простих і складних речовин. Хімічні властивості елемента визначаються будовою його атому. Звідси впливає визначення атома, що відповідає сучасним уявленням. **Атом-це електронейтральна частинка, що складається з позитивно зарядженого атомного ядра і негативно заряджених електронів.** Хімічний елемент - це певний вид атомів з однаковим позитивним зарядом ядра. Атоми хімічних елементів можуть існувати у вільному стані при дуже високих температурах-це поодинокі атоми-або в складі простих і складних речовин. **Прості речовини-це речовини, утворені з атомів одного елемента.** Наприклад, проста речовина вугілля утворена з атомів елемента вуглецю, проста речовина залізо-з атомів елемента заліза, проста речовина азот-з атомів елемента азоту.

Складні речовини, або хімічні сполуки-це речовини, утворені з атомів різних елементів. Так, оксид міді (II) утворений з атомів елементів міді і кисню, вода-з атомів елементів водню і кисню. Поняття проста речовина не може ототожнювати з поняттям “хімічний елемент”. Проста речовина характеризується певними густиною, розчинністю, температурами плавлення і кипіння тощо. Ці

властивості стосуються сукупності атомів, і для різних простих речовин вони неоднакові. Хімічний елемент характеризується певним позитивним зарядом ядра атома (порядковим номером), ступенем окиснення, ізотопним складом тощо. Властивості елемента стосуються його окремих атомів. Складні речовини складаються не з простих речовин, а з елементів. Наприклад, вода складається не з простих речовин водню і кисню, а з елементів водню і кисню. Назви елементів, як правило, збігаються з назвами простих речовин (вийнятки: вуглець і озон). Багато хімічних елементів утворюють кілька простих речовин, що відрізняються за будовою та властивостями. Це явище називається алотропією, а речовини, що утворюються алотропними видозмінами, або модифікаціями. Простих речовин майже 300.

Атомна одиниця маси (скорочено а.о.м.) – представляє собою 1/12 частину маси атома Карбону ізотопу ^{12}C ($1,6666 \cdot 10^{-27}$ кг).

Відносною атомною масою A_r хімічного елемента називають безрозмірну величину, що дорівнює відношенню середньої маси атома природного ізотопічного складу елемента до 1/12 маси атома Карбону ізотопу ^{12}C

Відносною молекулярною масою (M_r) простої чи складної речовини – називається величина, що дорівнює відношенню середньої маси молекули природного ізотопічного складу речовини до 1/12 маси атома вуглецю C^{12} . Відносна молекулярна маса чисельно дорівнює сумі відносних атомних мас усіх атомів, що входять до складу молекули речовини.

$M_r(\text{H}_2\text{O})$ складається з

$$2 A_r(\text{H}) = 2 \cdot 1,00779 = 2,01594$$

$$A_r(\text{O}) = 1 \cdot 15,9995$$

$$\overline{M_r(\text{H}_2\text{O})} = 18,01534$$

Моль – це кількість речовини, що містить стільки структурних одиниць (молекул, атомів, іонів, електронів чи інших), скільки атомів міститься в 0,012 кг атомів Карбону ізотопу ^{12}C

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

Це число називається сталою (постійною) Авогадро (позначається N_A , розмірність – моль^{-1}). Атомна маса дорівнює відносній атомній масі і має розмірність кг/моль, г/моль. Молярна маса дорівнює відносній молярній масі, має розмірність кг/моль, г/моль.

Маса і кількість речовини – поняття різні. Маса виражається в кг (г),

а кількість речовини – в молях. Між масою речовини (m , г), кількістю речовини (n , моль) і молярною масою (M , г/моль) існують прості співвідношення:

$$m = n * M; \quad n = \frac{m}{M}; \quad M = \frac{m}{n}.$$

Розглянемо приклади:

1. Обчислити масу трьох моль сульфатної кислоти:

$$1 \text{ моль} = 98 \text{ г};$$

$$3 \text{ моля} = x \text{ г}.$$

$$x = \frac{3 \times 98}{1} = 294 \text{ г}$$

2. Визначити кількість речовини в 20г натрій гідроксиду:

$$20 \text{ г NaOH} - x \text{ моль}$$

$$Mr (\text{NaOH}) = 23 + 16 + 1 = 40 \text{ г/моль}$$

$$1 \text{ моль} = 40 \text{ г};$$

$$x = 20 \text{ г}$$

$$x = \frac{20 \times 1}{40} = 0,5 \text{ моль}$$

Молярний об'єм - об'єм одного моля речовини за нормальних умов (температура 273°K та тиск 101325 Па). Це об'єм $22,4 \text{ л}$.

До **фундаментальних законів хімії** належать: періодичний закон Д.І.Менделєєва, закон збереження енергії, теорія органічних сполук О.М.Бутлерова, атомно молекулярне вчення.

3. Систематика неорганічних сполук.

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.

Оксиди

Оксиди - це сполуки, що складаються з двох елементів, одним з яких є Оксиген.

Виділяють оксиди основні (Na₂O, CaO, BaO, Ag₂O, HgO), кислотні (SO₂, P₂O₅, N₂O₅) та амфотерні (ZnO, PbO, Cr₂O₃, Al₂O₃).

Основними називаються оксиди, яким відповідають основи.

Кислотними називають оксиди, яким відповідають кислоти.

Амфотерними називають оксиди, що володіють як кислотними, так і основними властивостями.

Хімічні властивості оксидів:

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

$$\text{MgO} + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
2. Кислотні оксиди реагують з основами, утворюючи сіль і воду:

$$\text{CO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$$
3. Кислотні оксиди реагують з основними оксидами, утворюючи сіль:

$$\text{CaO} + \text{SO}_3 = \text{CaSO}_4$$
4. Більша частина кислотних оксидів, а також оксиди лужних та лужноземельних металів взаємодіють з водою:

$$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$$

$$\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{LiOH}$$

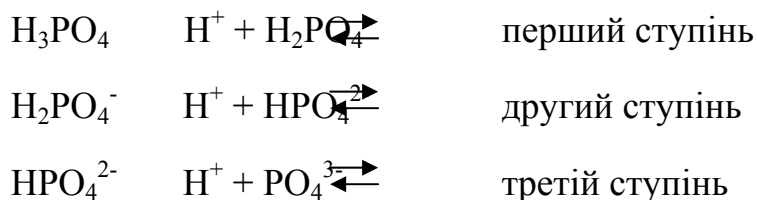
Кислоти

Кислотами називають електроліти, під час дисоціації яких як катіони утворюються тільки катіони Гідрогену (H⁺).

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

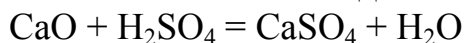
Основність кислоти визначається кількістю іонів Гідрогену, що утворюються при її дисоціації. Розрізняють одноосновні (HNO₃, HF, HBr, CH₃COOH), двоосновні (H₂SO₃, H₂S, H₂C₂O₄), трьохосновні (H₃PO₄, H₃AsO₄) кислоти.

Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто. Наприклад,

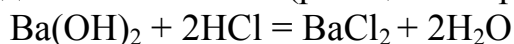


Хімічні властивості кислот:

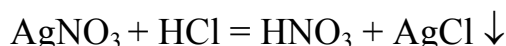
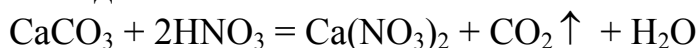
1. Кислоти взаємодіють з основними оксидами:



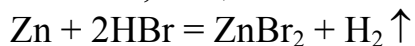
2. Кислоти взаємодіють з основами (реакція нейтралізації):



3. Кислоти взаємодіють з солями:



4. Metали, які перебувають в ряду напруг до Гідрогену, витискують його з кислот, якщо аніони кислот не володіють окислювальними властивостями



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



Основи

Основами називають електроліти, під час дисоціації яких як аніони утворюються тільки гідроксид-іони (OH^-). Загальна формула основ $\text{Me}(\text{OH})_n$

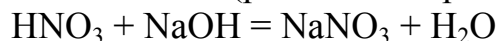
Кількість гідроксогруп (n) дорівнює ступені окиснення металу і визначає кислотність основи. Так, NaOH - однокислотна основа, $\text{Zn}(\text{OH})_2$ - двокислотна основа.

Багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто:

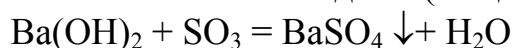


Хімічні властивості основ:

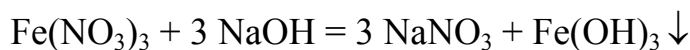
1. Основи реагують з кислотами (реакція нейтралізації):



2. Основи реагують з кислотними оксидами (ангідридами кислот):



3. Основи реагують з солями:

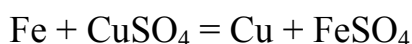


Солі

Солями 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 (а також катіон амонію NH_4^+) і аніон - кислотний залишок.

Хімічні властивості солей:

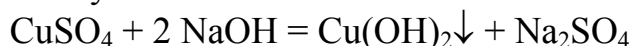
1. Кожен метал ряду активності металів відновлює менш активний метал з розчинів його солей:



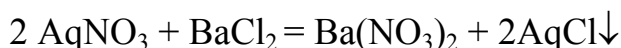
2. Солі реагують з кислотами:



3. Солі реагують з лугами:



4. Солі реагують між собою:



4.Хімічний еквівалент. Закон еквівалентів

Перші кількісні дослідження хімічних перетворень показали, що речовини реагують між собою тільки в певних масових співвідношеннях. Для характеристики масових кількостей речовини, що сполучаються одна з одною без залишку, було введено поняття «еквівалент».

Хімічним еквівалентом називають таку його кількість, що без залишку сполучається з 1 молем атомів Гідрогену або витискує таку саму кількість Гідрогену в хімічних реакціях.

Еквівалент – це безрозмірна величина. Поняття еквівалент у хімії поширюється не тільки на елементи, а й на складні речовини, іони, радикали тощо. Для розуміння поняття еквівалента необхідно взяти до уваги співвідношення елементів у сполуках



$$1 \quad \frac{1}{2} \quad \frac{1}{3} \quad \frac{1}{4}$$

Еквівалент будь-якої речовини можна обчислити, знаючи атомну або молярну масу. Так, еквівалент простої речовини та еквівалент елемента обчислюють, виходячи з даних про атомну масу A і валентність елемента n ; $E=A/n$. Очевидно також, що еквівалент складної сполуки дорівнює сумі еквівалентів її складових частин. Отже, еквівалент – величина змінна і залежить від хімічної природи сполуки, зокрема від валентності елементів в ній. Наприклад, в оксиді MnO еквівалент Мангану дорівнює 27,47; в Mn_2O_3 - 18,31; а в MnO_2 - 13,73.

Молярна маса еквівалента – маса одного еквівалента речовини виражається в г/моль.

$$M_E = \frac{A}{B}; \quad M_{E(Mg)} = \frac{24}{2} = 12 \text{ г/моль}; \quad M_{E(O)} = \frac{16}{2} = 8 \text{ г/моль}; \quad M_{E(H)} = 1 \text{ г/моль}$$

Для обчислення молярних мас еквівалентів складних речовин користуються формулами:

$$M_E(\text{кислоти}) = \frac{\text{Молярна маса кислоти}}{\text{Число іонів } H^+, \text{ що обмінюються}}$$

$$M_E(\text{основи}) = \frac{\text{Молярна маса основи}}{\text{Число іонів } OH^-, \text{ що обмінюються}}$$

$$M_E(\text{солі}) = \frac{\text{Молярна маса солі}}{\text{Кількість атомів металу } \times \text{ валентність елемента}}$$

$$M_E(\text{оксида}) = \frac{\text{Молярна маса оксида}}{\text{Число атомів елемента } \times \text{ валентність елемента}}$$

Закон еквівалентів був експериментально встановлений німецьким вченим В.Ріхтером в 1797 р., а остаточно сформульований Дж.Дальтоном у 1803 р.

Закон еквівалентів: маси речовин, що вступають в хімічну реакцію

прямо пропорційні їх еквівалентам.

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{E1}}{M_{E2}}$$

Задача

Визначити молярну масу еквівалента металу, якщо при спалюванні 5г металу утворилося 9,44г його оксиду:

$m_{M\bar{e}} = 5g$	$m_{(O)} = 9,44 - 5 = 4,44g$
$m_{M\bar{e}Oy} = 9,44g$	$\frac{m_{M\bar{e}}}{m_{(O)}} = \frac{M_{E(M\bar{e})}}{M_{E(O)}}$
$M_{E(M\bar{e})} - ?$	$M_E = \frac{m_{M\bar{e}} \times M_{E(O)}}{m_0} = \frac{5 \times 8}{4,44} = 9,01g / \text{моль}$

Контрольні питання:

1. Назвіть речовини, формули яких $FeSO_4$, Na_3PO_4 , $Ca(OH)_2$, NO_2 .
До яких класів вони належать? Відповідь поясніть.
2. Доведіть амфотерність цинк гідроксиду за допомогою хімічних рівнянь.
3. Визначте молярну масу еквівалента сульфатної кислоти, якщо при її взаємодії з натрій гідроксидом утворюється кисла сіль
4. Визначте молярні маси еквівалента металу та Сульфур, якщо 3,24г металу утворює 3,48г оксиду і 3,72г сульфїду металу.

Лекція 2

Основні закономірності перебігу хімічних реакцій

План лекції

1. Швидкість реакції, її залежність від різних факторів.
2. Хімічна рівновага. Константа хімічної рівноваги. Принцип Ле – Шательє.
3. Теплові ефекти реакцій. Закон Геса. Наслідок із закону Геса.

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:

$$V_{\text{сер.}} = \pm \frac{\Delta C}{\Delta t} = \pm \frac{C_2 - C_1}{t_2 - t_1} \quad (1)$$

Чим менший проміжок часу Δt , тим менша зміна концентрації ΔC і тим ближче відношення $\Delta C / \Delta t$ до істинної швидкості хімічної реакції. Відомо, що концентрації речовин у хімічному процесі змінюються безперервно, тому правильніше описувати хімічний процес у певний момент часу за допомогою істинної швидкості реакції. Точним математичним виразом істинної швидкості реакції є перша похідна від концентрації за часом:

$$V_{\Delta t \rightarrow 0} = \pm \frac{dC}{dt} \quad (2)$$

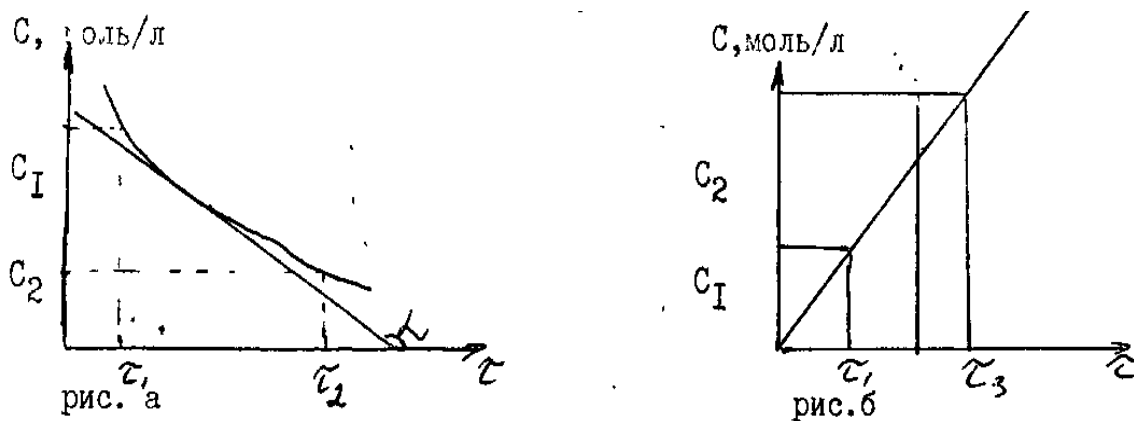


Рисунок 1. Зміна концентрації C реагуючих речовин (а) та продуктів реакцій (б).

Оскільки швидкість хімічних реакцій завжди додатна і характеризується зміною концентрації реагуючих речовин ($C_2 < C_1$), то величина ΔC (dC) буде від'ємною і відношення $\Delta C/\Delta t$ (dC/dt) у формулах (1 і 2) треба брати із знаком "-". Якщо швидкість реакції визначають за зміною концентрацій одного з продуктів реакцій, то величина ΔC (dC) додатна і відношення $\Delta C/\Delta t$ (dC/dt) у цих формулах треба брати із знаком "+". Швидкість вимірюють у моль/л*с. Істинна швидкості реакцій дорівнює тангенсу кута нахилу дотичної до кривої залежності концентрації від часу: $V = tq\alpha$.

До найважливіших факторів, що впливають на швидкість реакції, належать:

- а) концентрація;
- б) температура;
- в) наявність каталізатору;
- г) природа реагуючої речовини.

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 $aA + bB \rightarrow cC + pP$ швидкість прямої реакції дорівнює

$$v = kC_A^a C_B^b, \text{ де}$$

k - константа швидкості реакції;

C_A, C_B - початкові концентрації реагуючих речовин;

a, b - стехіометричні коефіцієнти перед реагуючими речовинами.

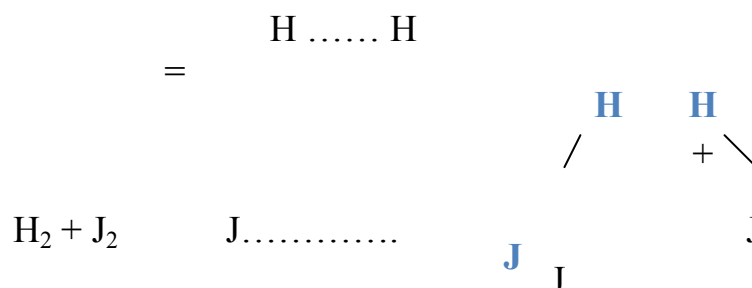
Константа швидкості реакції чисельно дорівнює швидкості реакції, якщо концентрація відповідних речовин дорівнює одиниці, залежить від природи реагуючої речовини та температури, але не залежить від концентрації речовин.

Як визначалося раніше, умовою елементарного акту взаємодії є зіткнення частинок реагуючих речовин. Проте не кожне зіткнення може спричинити хімічну взаємодію. Справді, хімічна взаємодія передбачає перерозподіл електронної густини, утворення нових хімічних зв'язків і перегрупування атомів. Отже, крім зіткнення енергія реагуючих частинок має бути більшою за енергію відштовхування (енергетичний бар'єр) між їхніми електронними оболонками.

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. Вона потрібна для подолання енергетичного бар'єру.

Отже, під час хімічного процесу перехід системи вихідних речовин з енергетичного стану $E_{\text{вих}}$ у енергетичний стан продуктів реакції $E_{\text{пр}}$ здійснюється через енергетичний бар'єр, який дорівнює енергії активації системи $\Delta E_{\text{акт}} = E_{\text{пр}} - E_{\text{вих}}$

Наприклад, характерною особливістю реакції взаємодії молекул водню і йоду є те, що під час взаємодії активних молекул водню і йоду спочатку утворюється проміжна сполука $H_2 \dots J_2$, яка називається активованим комплексом. Саме в цьому АК розхитуються зв'язки $H-H$ і $J-J$ і утворюються нові зв'язки $H-J$.



Як видно із схеми (рис. 2) перебіг реакції через АК потребує меншої енергії активації, ніж через певний розрив зв'язків вихідних молекул і утворення вільних атомів. Більшість хімічних реакцій відбувається через стадію утворення проміжних АК.

Підвищення температури реагуючих речовин внаслідок збільшення швидкості молекул зумовлює зростання загальної енергії системи і відповідно збільшення відносного вмісту активних молекул, що рівнозначно зростанню швидкості хімічної реакції.

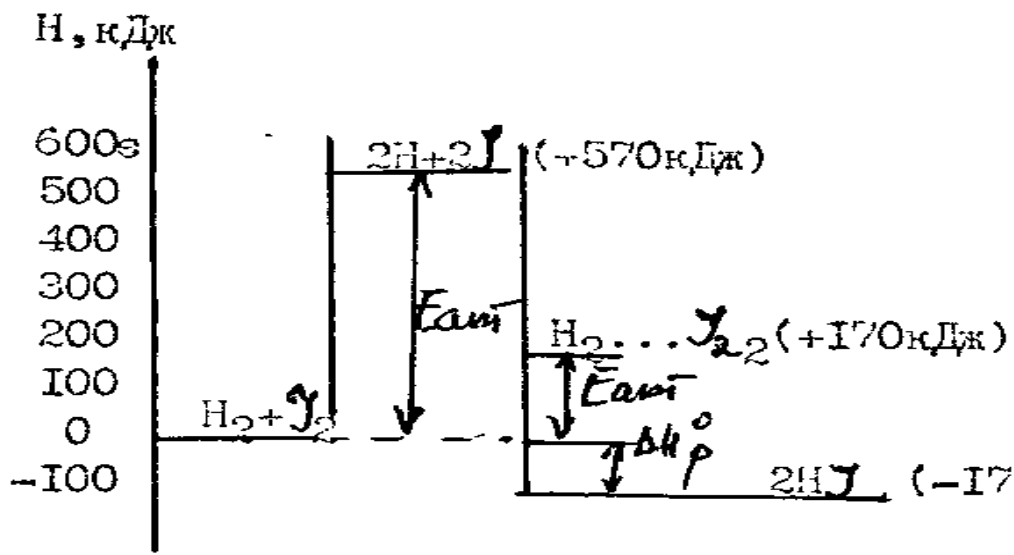


Рисунок 2. Схема утворення молекули HI через активований комплекс.

Залежність константи швидкості реакції від температури представлена рівнянням Ареніуса:

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

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.

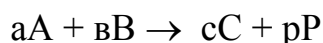
Експериментально встановлено, що залежність швидкості реакції від температури можна виразити у вигляді емпіричного **правила Вант-Гоффа: підвищення температури на кожні 10 градусів збільшує швидкість реакції в 2 - 4 рази.** У математичній формі правило записується так:

$$V_2 = V_1 \gamma^{\Delta t/10}, \quad (V_2/V_1 = \gamma^n; \quad n = \frac{t_2 - t_1}{10}),$$

де Δt – збільшення температури, V_1 – швидкість реакції до підвищення температури t_1 ; V_2 – швидкість реакції після підвищення температури (t_2); γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції, що показує як як змінюється константа швидкості реакції при збільшенні температури на кожні 10 градусів.

Це рівняння є наближеним, оскільки швидкість реакції, крім температури залежить також від енергії активації $\Delta E_{\text{акт}}$, яка в свою чергу залежить від температури.

Умовою хімічної рівноваги є рівність швидкостей прямої і оборотної реакції. Константа рівноваги для хімічної реакції:



має вигляд
$$K_C = \frac{[C]^c [P]^p}{[A]^a [B]^b}$$

i є величина стала за сталої температури

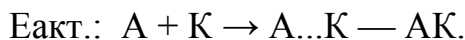
Швидкість хімічних процесів можна значно збільшити завдяки введенню у реакційну систему певних речовин, які називаються каталізаторами. **Каталізатор – це речовина, що збільшує швидкість реакції й якісно при цьому не змінюється.**

Механізм дії каталізаторів різний. Найповнішою формою дії каталізатора в утворення проміжних сполук з реагуючими речовинами. Зміна швидкості реакції при цьому пояснюється зменшенням енергії активації, завдяки зміні механізму реакції.

Розглянемо механізм дії каталізатора з погляду утворення проміжних сполук на прикладі взаємодії речовин А і В з утворенням сполуки АВ. Нехай сполука АВ утворюється через активований комплекс А...В, 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 А і В взаємодіють з дуже малими швидкостями або

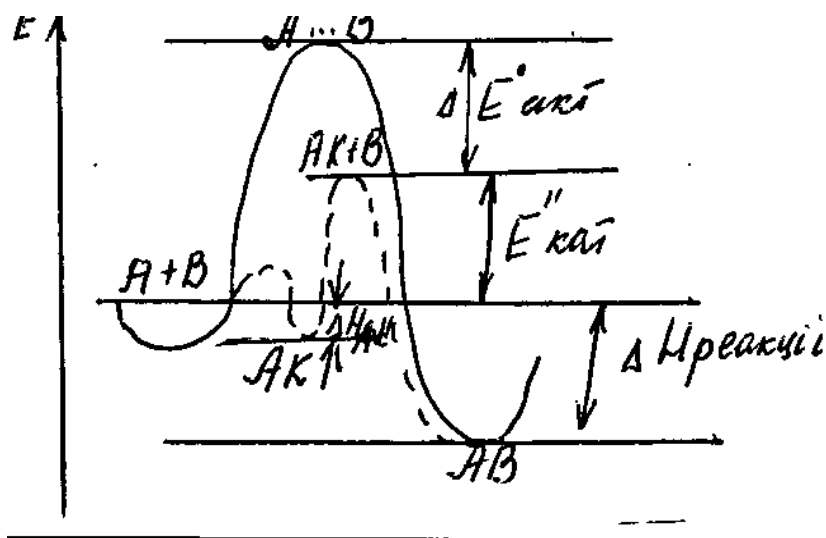
зовсім не взаємодіють. Можливий інший спосіб утворення сполуки АВ. Нехай є речовина К, яка дуже легко вступає у взаємодію з речовиною А:



Легкість взаємодії А і К означає, що енергія її активації $\Delta E_{\text{акт}}$ мала, а швидкість велика.

В свою чергу, сполука АК легко взаємодіє з речовиною В, утворюючи АВ
Еакт.: $AK + B \rightarrow AK \dots B \rightarrow AB + K$.

Отже, в наслідок реакції речовина (каталізатор) залишилась без зміни і утворилась сполука АВ.

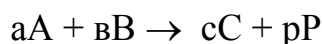


Шлях реакції

Рисунок 3. Механізм дії каталізатора

Енергетична схема взаємодії двох сполук А і В показує, що при наявності каталізатора енергія активації реакції зменшується на величину $\Delta E_{\text{акт}}$.

Умовою хімічної рівноваги є рівність швидкостей прямої і оборотної реакції. Константа рівноваги для хімічної реакції:



має вигляд
$$K_C = \frac{[C]^c [P]^p}{[A]^a [B]^b}$$

i є величина стала за сталої температури

Зміщення хімічної рівноваги залежно від зовнішніх умов визначається *принципом Ле-Шательє*:

якщо на систему, що перебуває в хімічній рівновазі, подіяти певним чином (змінити концентрацію речовин, тиск, температуру), то відбуватиметься та з двох протилежних реакцій, яка послаблює цю дію.

Під час хімічних перетворень вивільнюється тільки частина енергії, яку мають речовини. Кількість виділеної або поглинутої теплоти називається *тепловим ефектом реакції*. Теплові ефекти реакції вивчає термохімія. 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. Числові значення теплот утворення наведені у довідковій літературі.

Приклади розв'язання задач:

Задача 1. Як зміниться швидкість прямої реакції $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$, якщо збільшити тиск у 3 рази?

Розв'язок: При збільшенні тиску в системі об'єм газової суміші зменшиться в три рази і відповідно концентрація збільшиться в три рази. Позначимо початкові концентрації через C_{SO_2} , C_{O_2} . При збільшенні тиску у 3 рази концентрації реагуючих речовин дорівнюють $3C_{\text{SO}_2}$ та $3C_{\text{O}_2}$. Скористаємося законом діючих мас для обчислення швидкостей реакції до (v_1) та після змінення концентрацій реагуючих речовин (v_2):

$$v_1 = kC_{\text{SO}_2}^2 C_{\text{O}_2}$$

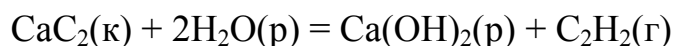
$$v_2 = k(3C_{\text{SO}_2})^2 3C_{\text{O}_2}$$

Знаходимо відношення швидкостей

$$\frac{v_2}{v_1} = \frac{k27C_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}}{kC_{\text{SO}_2}^2 \cdot C_{\text{O}_2}} = 27$$

Відповідь: при збільшенні тиску в 3 рази, швидкість прямої реакції збільшиться у 27 разів.

Задача 2. Обчислити тепловий ефект (змінення ентальпії) для реакції (ΔH):



за стандартних умов.

$$\Delta H^\circ_{298} \text{Ca}(\text{OH})_2(\text{р}) = -986,2 \quad \text{кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ_{298} \text{C}_2\text{H}_2(\text{г}) = 226,75 \quad \text{кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ_{298} \text{CaC}_2(\text{р}) = -62,7 \quad \text{кДж/моль}$$

$$\Delta H^\circ_{298} \text{H}_2\text{O}(\text{р}) = -285,84 \quad \text{кДж/моль}$$

Розв'язок:

Згідно із наслідком із закону Геса запишемо:

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

Підставимо числові значення теплот утворення речовин

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

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, як при цьому зміниться швидкість зворотної реакції розкладу амоніаку.

2. Як впливає температура на швидкість хімічної реакції?

3. При деякій температурі рівноважна концентрація Сульфур триоксиду, що утворився внаслідок реакції $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$ 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
 $8\text{Al}(\text{кр}) + 3\text{Fe}_3\text{O}_4(\text{кр}) = 4\text{Al}_2\text{O}_3(\text{кр}) + 9\text{Fe}(\text{кр}), \Delta H^0 = -3180\text{кДж}$
Обчислити теплоту утворення Fe_3O_4

Лекція №3

Будова атома та періодична система хімічних елементів

Д. І. Менделєєва

План лекції

1. Сучасні уявлення про будову атома. Хвильова природа електрона.
2. Квантові числа та їх фізичний зміст
3. Розподіл електронів в багатоелектронних системах (принцип мінімуму енергії, принцип Паулі, правила Клечковського, правило Гунда).
4. Періодичний закон та періодична система Д. І. Менделєєва

До кінця XIX століття в хімії панувало метафізичне уявлення про атом. Вважали, що атом – це найменша частинка простої речовини, що він неподільний. Завдяки дослідженням цілого ряду вчених було встановлено, що атом подільний і є складною системою. Найважливішими з досліджень, що лягли в основу створення теорії атома, є відкриття електронів і радіоактивності. У 20-х роках XX століття завдяки роботам де Бройля, Е. Шредінгера, В. Гейзенберга та інших вчених були розроблені основи хвильової теорії про двоїсту корпускулярно-хвильову природу світлового випромінювання. А. Ейнштейн довів, що випромінювання є потоком неподільних матеріальних “частинок” (фотонів), енергія яких визначається рівнянням Планка.

З рівнянь Планка ($E=h\nu$) і Ейнштейна ($E=mc^2$) випливає, що $h\nu=mc^2$. Враховуючи, що $\nu = \frac{c}{\lambda}$ і швидкість руху фотона v дорівнює швидкості світла c , дістанемо основне рівняння хвильової механіки – рівняння де Бройля: $\lambda = \frac{h}{mv}$.

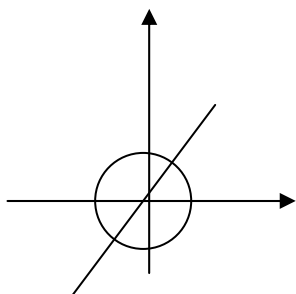
З цього рівняння випливає, що частинці з масою m , яка рухається із швидкістю v , відповідає хвиля довжиною λ . Рівняння де Бройля можна

використати для характеристики руху не лише фотона, а й інших матеріальних мікрочастинок: електронів, нейтронів, протонів тощо. Отже, електрон є одночасно і частинкою і хвилею. У 1925 році Гейзенберг запропонував *принцип невизначеності, згідно з яким не можна одночасно встановити точне місце перебування електрона у просторі і його швидкість, або імпульс.*

Нове уявлення про електрон примусило відмовитись від прийнятої раніше моделі атома, в якій електрон рухається по певних колових орбітах. Електрон може перебувати у будь-якій частині простору, який оточує ядро атома, однак ймовірність його перебування в тій чи іншій його частині неоднакова.

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

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



Оскільки рух електронів хвилеподібний, визначення хвильової функції зводиться до знаходження амплітуди електронної хвилі.

Рух електронної хвилі кількісно характеризується амплітудою ψ , яку можна обчислити з диференціального рівняння Шредінгера, що зв'язує хвильову функцію ψ з загальною повною енергією електрона.

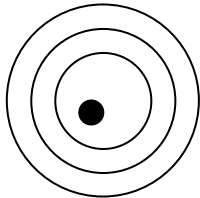
Скорочений вигляд цього рівняння $\mathbf{H} \psi = E \psi$, де \mathbf{H} – оператор Гамільтона, який показує порядок дії, щоб отримати певне значення хвильової функції; ψ – хвильова функція, E – повна енергія електрона.

Для атомів з кількома електронами користуються наближеним розв'язком рівняння Шредінгера. Треба зазначити, що допустимі рішення рівняння Шредінгера можливі тільки для певних дискретних значень енергії електрона.

Кожній з функцій $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$, які є рішеннями хвильового рівняння, відповідає певне значення енергії $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$.

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

Як модель стану електрона в атомі у квантовій механіці прийнято уявлення про електронну хмару, густина відповідних ділянок якої пропорційна ймовірності перебування там електрона. Електрони ніби “розмазані” навколо ядра по сфері, віддаленій від ядра на певну відстань.



Максимальна електронна густина відповідає найбільшій ймовірності перебування електрона, тобто визначається величиною ψ^2 . Очевидно, що чим міцніше зв'язок електрона з ядром, тим електронна хмара менше за розміром і компактніша за розподілом заряду.

Простір навколо ядра, в якому найімовірніше перебування електрона, називається орбіталлю.

Отже, ядро атома оточене електронними хмарами. Основні характеристики, які визначають рух електрона навколо ядра, - це його енергія і просторові особливості відповідної йому орбіталі.

2. Квантові числа

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

Головне квантове число n . *Основною характеристикою електрона, який обертається навколо ядра, є його енергія.* У реальному атомі енергія електрона квантована, тобто вона набуває не будь-яких, а певних дискретних

значень, що відповідають теорії квантів. Перехід електрона з одного квантованого стану в інший пов'язаний з стрибкоподібною зміною його енергії.

Головне квантове число визначає радіус квантового рівня (середню відстань від ядра до ділянки підвищеної електронної густини) або загальну енергію електрона на певному рівні.

Головне квантове число може мати додатні цілочисельні значення 1, 2, 3, і до нескінченності. Найменшу енергію електрон має при $n=1$. Стан електрона, який характеризується певним значенням головного квантового числа, називається енергетичним рівнем електрона в атомі. Для енергетичних рівнів електрона в атомі, що відповідають різним значенням n , прийняті позначення великими латинськими буквами:

Головне квантове число:	1	2	3	4	5	6	7
Енергетичні рівні:	K	L	M	N	O	P	Q.

Наприклад, якщо $n=2$, то це означає, що електрон перебуває на другому від ядра енергетичному рівні, або на L – рівні. Максимальна кількість енергетичних рівнів, яку може мати атом в основному стані, відповідає номеру періоду, в якому розміщений певний хімічний елемент.

Головне квантове число визначає і розмір електронної хмари. Квантові переходи електрона в атомі відповідають стрибкоподібній зміні середнього розміру електронної хмари: зменшення енергії зв'язку електрона з ядром відповідає збільшенню об'єму хмари і навпаки. Відповідно до квантово-механічних обчислень радіуси квантових рівнів з найбільшою ймовірністю перебування електрона в атомі водню дорівнюють 0,053 нм ($n=1$), 0,212 нм ($n=2$), 0,477 нм ($n=3$) тощо

Орбітальне квантове число l .

Основні енергетичні рівні складаються з певного числа енергетичних підрівнів. *Для характеристики енергії електрона на підрівні, або форми електронних орбіталей, введено орбітальне квантове число l . Воно відповідає значенню орбітального моменту кількості руху електрона.*

Орбітальне квантове число може мати значення від 0 до $(n-1)$. Кожному значенню l відповідає певний підрівень. Енергетичні підрівні позначаються цифрами і маленькими латинськими буквами.

Орбітальне число:	0	1	2	3
Енергетичні підрівні:	s	p	d	f

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

На першому енергетичному рівні, що характеризується головним квантовим числом $n=1$, може бути лише один підрівень з орбітальним квантовим числом $l=0$. Третій енергетичний рівень ($n=3$) має три підрівні з відповідними їм орбітальними квантовими числами ($l=0,1,2$). Відповідно до буквених позначень енергетичних підрівнів електрони, які перебувають на них, називаються s – електронами, p – електронами, d – електронами, f – електронами. При певному значенні головного квантового числа найменшу енергію мають s – електрони, потім p – , d – , f – електрони.

Відповідно до квантово-механічних розрахунків s – орбіталі мають форму кулі (шар, сферичну симетрію), p – орбіталі – форму гантелі, d і f – орбіталі складнішу форму. Під “формою орбіталі “ треба розуміти таку просторову геометричну модель, в межах якої перебування електрона найімовірніше.

Стан електрона в атомі, що відповідає певним значенням n і l , записують так: спочатку цифрою позначають головне квантове число, а потім буквою – орбітальне квантове число. Наприклад, позначення 3s належить до електрона, який характеризується головним квантовим числом $n=3$ і орбітальним квантовим числом $l=0$ (орбіталь – куля); позначення 4p означає, що електрон характеризується головним квантовим числом $n=4$ і орбітальним квантовим числом $l=1$ (орбіталь – форма гантелі).

Магнітне квантове число m_l .

Просторове розміщення електронних орбіталей відносно напрямленості магнітного поля характеризується третім квантовим числом m_l , яке називається магнітним. Магнітне поле орієнтує площину орбіталі в просторі під певними кутами.

Магнітне квантове число показує розташування електрона в просторі.

Магнітне квантове число може мати цілочисельні значення (додатні і від'ємні) від $+l$ до $-l$. Число значень магнітного квантового числа залежить від орбітального квантового числа l і показує, скільки може бути орбіталей з певним значенням l .

Так для s -електронів можливе лише одне значення m_l ($m_l=0$); для p -електронів ($l=1$) можливі три значення m_l ($-1, 0, +1$); для d -електрона ($l=2$) магнітне квантове число може мати п'ять значень ($m_l=+2, +1, 0, -1, -2$); для f -електронів ($l=3$) – сім значень. Певному значенню l відповідає $(2l+1)$ можливих значень магнітного квантового числа. Слід зазначити, що кожен орбіталь іноді зображають як енергетичну комірку у вигляді квадрата.

Для s -електронів може бути лише одна орбіталь, або одна енергетична комірка \square , для p -електронів – три $\square\square\square$, для d -електронів - п'ять $\square\square\square\square\square$, для f -електронів – сім $\square\square\square\square\square\square\square$. Число електронних комірок визначається значенням магнітного квантового числа.

Спінове квантове число s . На основі визначення тонкої структури атомних спектрів встановлено, що стан електронів в атомі, крім обертання навколо ядра, яке визначається квантовим числом n , l , m_l , залежить також від їх власного руху – спіну. Спрощено спін (крутіння, обертання) можна уявити як рух електрона навколо своєї вісі. Цей рух електрона характеризується спіновим квантовим числом s , яке може мати тільки два значення $+1/2$ або $-1/2$. Спін зображають протилежно напрямленими стрілками: \uparrow , \downarrow , $\uparrow\downarrow$. Спіни електронів, напрямлені в один бік, називаються паралельними $\downarrow\downarrow$, а в протилежні – антипаралельними $\uparrow\downarrow$.

3. Розподіл електронів в багатеелектронних системах (принцип

мінімуму енергії, принцип Паулі, правила Клечковського, правило Гунда).

Принцип мінімуму енергії означає, що електрони посідають рівні з найменшою енергією. Енергія електрона залежить від заряду ядра атома і орбіталі, на якій перебуває електрон

$$E = - R_h z^2/n^2$$

В означеному рівнянні R_h – стала Рідберга, z і n відповідно заряд ядра та номер орбіталі, на якій перебуває електрон.

Принцип Паулі. На основі аналізу атомних спектрів і врахування положення елементів у періодичній системі в 1925 році фізик В.Паулі сформулював принцип, який дав змогу визначити такі комбінації квантових чисел, які відповідатимуть реальному розподілу електронів в атомах.

Згідно з принципом Паулі, в атомі не може бути двох електронів з однаковими значеннями всіх чотирьох квантових чисел. Наприклад, два електрони які мають однакові значення трьох квантових чисел n , l , m_l , відрізняються значенням четвертого квантового числа s . Суть принципу Паулі полягає і тому, що одну орбіталь, яка характеризується певними значеннями n , l , m_l , можуть займати не більш як два електрони з антипаралельними спінами.

На основі принципу Паулі можна визначити максимально можливе число електронів на кожному енергетичному рівні і підрівні.

Енергетичні рівні складаються з енергетичних підрівнів, число яких визначається значенням орбітального квантового числа для даного рівня. На кожному підрівні електрони перебувають у різному енергетичному стані і число таких станів визначається магнітним квантовим числом. Виходячи з цього і керуючись принципом Паулі, можна визначити число можливих енергетичних станів і число електронів на підрівні ($N_l = 2(2l+1)$), після чого обчислити максимально можливе число електронів на певному енергетичному рівні $N_n = 2n^2$.

$$\begin{array}{cccc}
 n=1 & l=0 & m_l=0 & s=+1/2 \\
 n=1 & l=0 & m_l=0 & s=-1/2
 \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccc}
 n=2, & l= & 0 & m=0 & s=\pm 1/2 & 2s^2 2p^6 \\
 & l= & 1 & m= & -1,0,+1 & \\
 & p & & \pm 1/2; \pm 1/2; \pm 1/2 & (s=\pm 1/2)3 & \\
 & & & & & 2s^2 2p^6
 \end{array}$$

$$\begin{array}{cccccc}
 n=3, & & l=0 & m=0 & s=\pm 1/2 & \\
 & & l=1 & m=-1,0,+1; & (s=\pm 1/2)3 & 3s^2 3p^6 3d^{10} \\
 & & l=2 & m=-2,-1,0,+1,+2; & (s=+1/2)5 &
 \end{array}$$

Легко обчислити, що на четвертому енергетичному рівні можуть перебувати 32 електрони.

Послідовність заповнення атомних електронних орбіталей залежно від значення головного та орбітального квантового числа визначив учений В.М. Клечковський. Він встановив, що енергія електрона зростає із збільшенням суми $(n + l)$.

Відповідно до цього, він сформулював положення (**перше правило Клечковського**): *при збільшенні заряду ядра атома послідовне заповнення електронних орбіталей відбувається від орбіталей з меншим значенням суми головного і орбітального квантового числа $(n + l)$ до орбіталей з більшим значенням цієї суми.*

При однакових величинах суми $(n + l)$ енергія електрона тим вища, чим більше значення головного квантового числа n , тому у подібних випадках порядок заповнення електронами енергетичних підрівнів визначається **другим**

правилом Клечковського: при однакових значеннях суми $(n + l)$ заповнення орбіталей відбувається послідовно у напрямі зростання значення головного квантового числа n .

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

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p$$

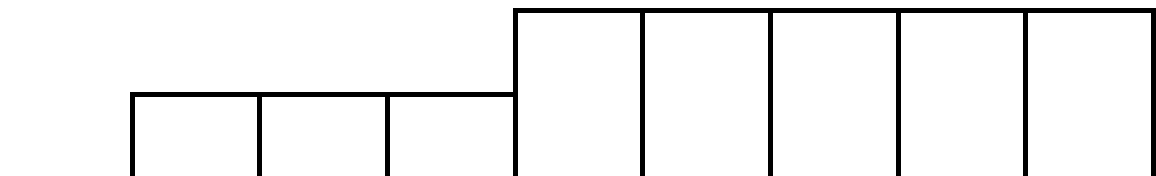
$$< 5s < 4d < 5p$$

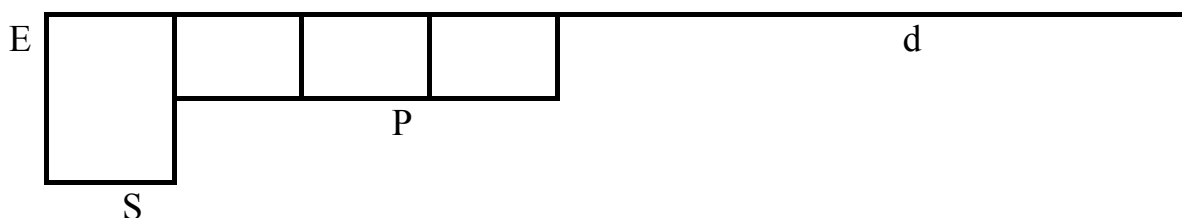
$$< 6s < 5d < 4f < 6p$$

$$< 7s < 6d < 5f < 7p$$

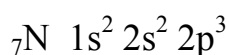
	K	L	M	N	O	P	Q	
n	1	2	3	4	5	6	7	
l=0		s	s	s	s	s	s	s
l=1			p	p	p	p	p	p
l=2				d	d	d	d	d
l=3					f	f	f	f

Відповідно до наведеної схеми послідовності заповнення енергетичних рівнів електронів змінюватиметься й енергія електронів. На кожному наступному енергетичному рівні енергія електронів більша, ніж на попередньому, а зв'язок з ядром відповідно менший. У межах певного енергетичного рівня енергія електронів збільшується при переході з s – на p – орбіталь і з p – на d – орбіталь.





Заповнення електронами еквівалентних орбіталей відбувається згідно **правила Гунда**: сумарне спінове число електронів певного підрівня має бути максимальним.



Будова електронних рівнів і підрівнів в атомах різна і залежить від положення елементів в періодичній системі Д.І.Менделєєва.

У перших трьох періодах із збільшенням заряду ядра атомів елементів відбувається заповнення електронами зовнішнього енергетичного рівня.

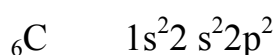
Так перший період складається з двох елементів. У атома водню один електрон розміщується на s – підрівні K – рівня ($n=1$). ${}_{1}\text{H} \quad 1s^1 = 1 \uparrow$

Атом гелію ($z=2$) має два електрони. За принципом Паулі вони характеризуються протилежно напрямленими спінами ${}_{2}\text{He} \quad 1s^2 \quad n=1 \quad \uparrow\downarrow$

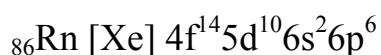
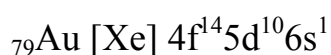
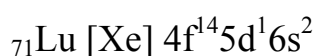
Таке розміщення електронів утворює дуже стійку конфігурацію, яка визначає відносну інертність гелію в реакціях з іншими елементами. У атома гелію завершується забудова найближчого до ядра K – рівня.

Елементи, в атомах яких заповнюються електронами s – орбіталі, називаються s – елементами.

Другий і третій періоди містять по вісім елементів. У елементів другого періоду відбувається забудова L – рівня ($n=2$). У перших двох елементів Li та Be заповнюються 2s – орбіталі, а у Be – Ne – послідовно 2p – орбіталі. Наприклад, електронна будова атома Карбону має вигляд:



Шостий період, що містить 32 елементи, і починається двома s –елементами (Cs і Ba). В атомі елементу метану починається забудова 5d – орбіталей (один електрон), а в атомів Ce – Lu стан 4 f більш енергетично вигідніший, ніж 5d. Тому у елементів від Ce до Lu відбувається забудова 4f-орбіталі. Потім продовжується заповнення 5d – орбіталей, у атомів елементів Hf – Au і цей період завершується елементами Tl – Rn, в атомах яких заповнюються 6p-орбіталі.



Елементи, в атомах яких електронами заповнюються f – орбіталі, називаються f – елементами. Отже, шостий період складається з двох s – елементів, шести – p – елементів, десяти d – елементів, чотирнадцяти f – елементів.

4.Періодичний закон та періодична система Д.І.Менделєєва

На основі визначення точного значення порядкового номера елемента було встановлено, що в періодичній системі елементи розміщені у порядку зростання порядкового номера. Кількісною характеристикою, яка визначає хімічну природу елемента, є не маса атома, а його порядковий номер, який відповідає величині позитивного заряду ядра атома. Тому періодичний закон з сучасної точки зору має таке формулювання: *властивості елементів, а також форми і властивості їх сполук перебувають у періодичній залежності від заряду ядра атомів.*

Основними структурними одиницями періодичної системи є періоди і групи.

Період – це горизонтальний ряд, в якому елементи розміщені в порядку зростання їхніх атомних мас (порядкового номера). Всього є сім періодів. Кожний період, крім першого, починається з лужного металу і закінчується

благородним газом. Перший період найкоротший і має два елементи: водень і гелій. Другий (від Li до Ne) і третій (від Na до Ar) періоди містять по вісім елементів. Усі три періоди називаються малими періодами. Елементи другого та третього періодів називаються також типовими, оскільки їхні властивості є основою для розподілу всіх інших елементів на вісім груп. Четвертий і п'ятий великі періоди містять по 18, а шостий 32 елементи. Останній сьомий період – незакінчений.

У малих періодах із збільшенням порядкового номера спостерігається поступове зменшення металічних і наростання неметалічних властивостей. Для елементів великих періодів ця закономірність дещо ускладнюється.

Групою періодичної системи називають вертикальний ряд, в якому розміщені подібні за електронною структурою (за властивостями) елементи. У періодичній системі є вісім груп. Кожна група має дві підгрупи: головну та побічну. Головна підгрупа об'єднує аналоги типових елементів. До побічної підгрупи належать тільки елементи великих періодів.

Розглянемо основні закономірності періодичної системи. **У групах в міру зростання заряду ядра закономірно зростають металічні властивості.**

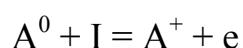
В періодах в міру зростання заряду ядра закономірно зростають неметалічні властивості.

Характеристики вільних атомів

Енергія іонізації. Спорідненість до електрона. Електронегативність.

Хімічна природа елемента зумовлена здатністю його атома віддавати або приєднувати електрони, що кількісно характеризується енергією іонізації, спорідненістю до електрона і електронегативністю.

Енергія іонізації. Мінімальна енергія, що потрібна для відриву електрона від нейтрального атома, називається енергією іонізації і позначається буквою I (кДж/моль або еВ/атом).



Значення енергії іонізації в електрон вольтах на атом чисельно дорівнює потенціалам іонізації у вольтах ($\sum I_{\text{ев}} = E_{\text{ев}}$). Для багато електронних атомів енергія іонізації $I_1, I_2, I_3, \dots, I_n$ відповідають відриву першого, другого і дальших електронів. При цьому завжди $I_1 < I_2 < I_3 < \dots < I_n$.

Енергія іонізації залежить від величини заряду ядра, відстані між ядром і зовнішнім електроном, екрануючим ефектом внутрішніх електронних підривнів, електронною конфігурацією атома. У межах періодів найменшу енергію іонізації мають s – елементи I групи. (Li, Na, K, Rb та інші), а найбільшу s- і p- елементи VIII групи (He, Ne, Ar, Kr ...). Зростання енергії іонізації при переході від елементів I групи до p елементів VIII групи зумовлене зростанням ефективного заряду ядра: із збільшенням заряду ядра збільшується і притягання до нього електронів, внаслідок чого збільшується і енергія іонізації.

Енергія іонізації в рядах перехідних елементів змінюється мало, наприклад:

Елемент:	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
$I_{\text{ев}}$	6.56	6.82	6.74	6.77	7.44	7.89	7.87	7.63

Таку зміну I можна пояснити тим, що збільшення заряду ядра компенсується екрануючою дією електронів, розміщених на внутрішніх енергетичних рівнях.

В межах підгруп періодичної системи збільшення атомної маси елемента супроводжується збільшенням розміру атома. Збільшення заряду ядра в підгрупах менше впливає на зв'язок зовнішнього електрона з ядром, ніж збільшення розміру атома і числа екрануючих електронів. Тому в межах підгрупи s – і p- елементів зв'язок зовнішнього електрону з ядром зменшується, що приводить до зменшення I . Виняток становлять підгрупи d-елементів, у межах яких при переході від 3d до 5d елементів енергія іон (I) збільшується, що пояснюється проникненням електронів до ядра.

Величина I може характеризувати “металічність” елемента: чим менше значення I , тим більш “металічний” елемент. I може бути також кількісною характеристикою відновної активності певного елемента.

Спорідненість до електрона. Деякі нейтральні атоми (молекули, вільні радикали) можуть приєднувати електрони. Якщо при цьому виділяється енергія, то утворюються стійкі негативно заряджені іони, а якщо енергія поглинається, то утворюються нестійкі негативно заряджені іони.

Енергетичний ефект приєднання електрона до нейтрального атома, молекули або радикалу з перетворенням в негативно заряджений іон ($A + e \rightarrow A^- + CE$) називається спорідненістю до електрона (кДж/моль або eV/атом).

Спорідненість до електрона залежить від електронної конфігурації атома та його хімічних властивостей. Найбільшу спорідненість до електрона мають р - елементи VII групи (F, Cl, Br, I), а найменші і навіть від'ємні значення спорідненості до електрона мають атоми з конфігураціями s^2 (Be, Mg), s^2p^6 (Ne, He) або атоми з наполовину заповненими р – підрівнями (N).

Величина спорідненості атома до електрона може бути кількісною характеристикою окислювальної активності елементів.

Електронегативність. ***Для характеристики відносної здатності атомів певної сполуки набувати негативного заряду (відтягувати на себе електронну густину порівняно з атомами інших елементів цієї сполуки) користуються величиною – електронегативність.*** За Р. Маллікеном, чисельно електронегативність атома дорівнює напівсумі його енергії I і спорідненість до електрона CE :

$$X = \frac{I + CE}{2}$$

В межах періодів електронегативність елементів збільшується, а в межах підгрупи – зменшується. Найменші значення електронегативності мають s – елементи I групи, а найбільше – р – елементи VII групи.

Величина електронегативності (X) характеризує здатність атомів до поляризації ковалентного зв'язку. Чим більша різниця між електронегативністю двох атомів, тим більший ступінь іонізації утвореного між ними зв'язку.

Розміри атомів та іонів. Абсолютні розміри ізольованих атомів визначити неможливо. Це пов'язано з тим, що, згідно із положенням квантової механіки, електронні хмари атомів не мають певних меж. Теоретично електронна густина досягає нуля тільки на безмежно великій відстані від ядра. Тому *за радіус вільного атома приймають відстань від ядра до теоретично розрахованого положення головного максимуму густини зовнішньої електронної хмари.*

Ця відстань має назву орбітального радіуса. Для кожного атома може бути тільки одне значення орбітального радіуса для нормального стану і декілька значень для збуджених станів. Величини орбітальних радіусів залежать від електронних конфігурацій атомів і тому періодично змінюються при зростанні порядкового номера елемента.

Значно раніше склалися уявлення про ефективні атомні радіуси, які виявляються у реальних хімічних сполуках. Ефективні атомні радіуси визначають, виходячи з експериментальних даних про міжатомні відстані в кристалах чи молекулах. При цьому робиться допущення, що атом в кристалах – це пружні кулі, які дотикаються одна до одної своїми поверхнями. Половина найкоротшої відстані між центрами сусідніх куль (між ядерної відстані) і буде дорівнювати атомному радіусу елемента.

Елемент	Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Mg	Ca
Атом								
Радіус, нм	0.135	0.189	0.236	0.248	0.268	0.113	0.160	0.197

Атомні радіуси, як і орбітальні, змінюються періодично залежно від заряду ядра. Найбільші радіуси мають атоми лужних металів. У межах одного періоду атомні радіуси зменшуються, що пов'язано із збільшенням сили притягання електронів при зростанні заряду ядра. При переході від одного періоду до іншого в підгрупах елементів атомні радіуси зростають зверху вниз, що зумовлено збільшенням числа енергетичних рівнів.

У підгрупах s – і p- елементів атомні радіуси зростають більш інтенсивно, ніж у підгрупах d – елементів. Атомні радіуси d- елементів IV-VII груп п'ятого

періоду (Y – Tc) майже не відрізняються від атомних радіусів їхніх аналогів шостого періоду (Hf – Re). Наприклад, $r(\text{Ir})=0.160$ нм, а $r(\text{Hf})=0.159$ нм. Таке аномальне зменшення розмірів атомів шостого періоду, що розміщені після лантану, зумовлено f – стисканням електронних оболонок.

Приєднуючи чи віддаючи один чи декілька електронів, атоми перетворюються на іони, змінюють свої розміри. Іонні радіуси – відрізняються від атомних радіусів. Радіус катіона завжди менший, ніж радіус нейтрального атома, і, навпаки, радіус аніона більший, ніж радіус нейтрального атома. Наприклад, атомний радіус натрію $r(\text{Na})=0.189$ нм, а іонний радіус катіону Na^+ - $r(\text{Na}^+)=0.116$ нм, або атомний радіус хлору $r(\text{Cl})=0.060$ нм, а $r(\text{Cl}^-)=0.167$ нм.

Контрольні питання:

1. Поясніть, чому з безперервним збільшенням заряду ядра властивості елементів у періодичній системі змінюються періодично ?

2. Складіть електронні формули таких іонів: нітрогену ($5+$),

сульфуру ($4+$), вольфраму ($6+$), арсену (-3), ауруму ($+3$), сульфур (-2).

3. Для елемента $_{82}\text{Pb}$ напишіть:

а) склад ядра атома;

б) електронну формулу;

в) максимальний і мінімальний ступінь окиснення;

г) можливі сполуки з киснем та воднем;

д) до якої родини належить елемент;

е) формулу оксиду у вищому ступені окиснення; формулу

гідратної форми такого оксиду

4. Який елемент періодичної системи Д.І. Менделєєва володіє найбільш вираженими металічними властивостями? Відповідь обґрунтуйте.

Лекція 4.

Хімічний зв'язок та будова молекул.

План лекції

1. Метод валентних зв'язків. Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку.

2. Властивості ковалентного зв'язку. Гібридизація орбіталей. Форми молекул.

3. Іонний зв'язок. Енергія кристалічної ґратки.

4. Водневий зв'язок. Сучасні уявлення про металевий зв'язок.

При взаємодії атомів між ними виникає хімічний зв'язок, що приводить до утворення стійкої багатоатомної системи – молекули, молекулярного іона, кристала. Чим міцніше хімічний зв'язок, тим більше енергії потрібно затрачувати для її розриву; тому енергія розриву зв'язку служить мірою її міцності. Вона завжди позитивна.

Умовою утворення хімічного зв'язку є зменшення потенційної енергії системи взаємодіючих атомів. Хімічний зв'язок виникає завдяки взаємодії електричних полів, створюваних електронами і ядрами атомів, що беруть участь в утворенні молекули або кристала. Пізнання характеру цієї взаємодії виявилось можливим на основі уявлень про будову атома і про корпускулярно-хвильові властивості електрона.

Розрізняють три типи хімічного зв'язку:

- металевий;
- ковалентний або атомний в нейтральних молекулах;
- іонний.

1. Метод валентних зв'язків. Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку

Уявлення про механізм утворення хімічного зв'язку вперше було встановлено в 1927 р. В. Гейтлером і Ф. Лондоном на прикладі молекули водню. Розроблена на

цій основі теорія хімічного зв'язку одержала назву методу валентних зв'язків (метод ВЗ).

Метод ВЗ дав теоретичне пояснення найважливіших властивостей ковалентного зв'язку, дозволив зрозуміти будову молекул. В його основі лежать наступні положення:

- ковалентний зв'язок утворюється двома електронами з протилежно напрямленими спінами, причому ця пара належить двом атомам;
- ковалентний зв'язок тим міцніше, ніж більшою мірою перекриваються електронні хмари, що взаємодіють.

Для наочного зображення валентних схем валентні електрони позначаються крапками, що розташовуються навкруги хімічного символу атома, наприклад:



З схем видно, що кожна пара електронів, що зв'язують два атоми, відповідає одній межі, що зображає ковалентний зв'язок в структурних формулах.

Число таких загальних електронних пар, що зв'язують атоми, називається ковалентністю елемента в сполуці. Так, ковалентність N в сполуці N₂ рівна 3, N в сполуці H₂ – 1.

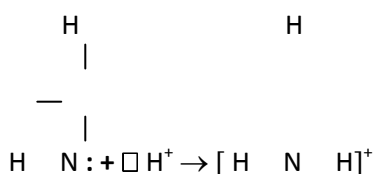
При утворенні ковалентного зв'язку ковалентного зв'язку розрізняють неспарений електрон; неподілену електронну хмару і поділену електронну хмару.

Механізм утворення ковалентного зв'язку. Виділяють 2 механізми утворення ковалентного зв'язку: обмінний та донорно – акцепторний. При обмінному механізмі

атоми обмінюються своїми електронами. Таким чином утворені молекули HCl, H₂, NH₃

Донорно -акцепторний зв'язок передбачає утворення хімічного зв'язку за рахунок двох електронів одного атома і вільної орбіталі іншого атома(акцептора) В катіоні амонію реалізується донорно -акцепторний зв'язок.

В молекулі амоніаку атом азоту має неподілену пару електронів. У іона водню вільна незаповнена 1s-орбіталь. При утворенні іона NH_4^+ двоелектронна хмара азоту стає загальною для атомів азоту і водню, тобто перетворюється на молекулярну електронну хмару, а значить, виникає четвертий ковалентний зв'язок. Процес утворення іона амонію можна представити за схемою:



Заряд іона водню стає загальним, а двоелектронна хмара (неподілена пара електронів), що належить азоту, стає загальною з воднем.

Атом, що надає неподілену пару, називають донором, атом, що приймає її – акцептором.

Таким чином, механізм утворення ковалентного зв'язку за рахунок двоелектронної хмари одного атома (донора) і вільної орбіталі іншого атома (акцептора) називається донорно-акцепторним.

Донорно – акцепторний зв'язок реалізується в комплексних сполуках, в яких комплексоутворювач (d-елемент) відіграє роль акцептора, а ліганди – роль донора.

Якщо молекула утворена з двох атомів з однаковими значеннями електронегативності, то електронна пара однаковою мірою належать обом атомам, тобто електронна хмара розміщується симетрично відносно ядер атомів. Такий ковалентний зв'язок називається гомеоплярним або неполярним, а

молекули з таким типом зв'язку неполярними. неполярний зв'язок виявляється в молекулах: H_2 , Cl_2 , O_2 , N_2 тощо.

У молекулі, утвореній з двох атомів з різними значеннями електронегативності, спільна електронна пара зміщена до атома з більшою електронегативністю. Утворена при цьому електронна хмара несиметрична. Хімічний зв'язок, у якому електронна пара зміщена до одного з атомів називається гетерополярним або полярним зв'язком, а відповідні молекули - полярними. У молекулах з полярним зв'язком атом з більшою електронегативністю набуває негативного заряду, а з меншою - позитивного. Наприклад, у молекулі хлороводню HCl електронна хмара зміщена в бік атома хлору, у зв'язку середня густина негативного заряду біля цього атома більша, ніж біля атома водню (в молекулі HCl на атомі $H = +0,17$, а на атомі $Cl = -0,17$ ефективного заряду).

Полярні молекули є диполями, тобто системами, у яких "центри тяжіння позитивних зарядів ядер і негативних зарядів електронів не співпадають. Відстань між "центром тяжіння" у молекулі називається довжиною диполя і позначається буквою l .

Полярність молекули (або зв'язку) кількісно характеризується дипольним моментом M , який у разі двохатомної молекули дорівнює добутку довжини диполя на величину заряду електрона: $M = l \cdot q$

Дипольний момент вимірюють в кулон-метрах ($Кл \cdot м$) і є величиною порядку 10^{-29} $Кл \cdot м$, а також у дебаях ($Д$): $1 Д = 3,33 \cdot 10^{-29}$ $Кл \cdot м$

$$1 Д = 10^{-18} \text{ ел. стат. одиниць.}$$

Властивості ковалентного зв'язку. Гібридизація орбіталей. Форми молекул.

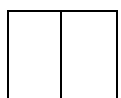
Ковалентний зв'язок характеризують енергією, довжиною та напрямленістю зв'язку

Енергія зв'язку – це енергія, яку необхідно витратити, щоб розірвати зв'язок між атомами в молекулі. Наприклад, енергія зв'язку в молекулі Нітрогену $N:::N$

складає 946 кДж/моль.

Довжина зв'язку – є найменша відстань між атомами в молекулі при якій сили відштовхування зрівноважені силами притягання. Наприклад, довжина зв'язку в молекулі водню 0.074 нм.

Напрявленість зв'язку – означає перекривання електронних хмар відносно

 лінії, яка з'єднує ядра.

Відповідно до цього виділяють σ (сігма) і π (пі) зв'язки.

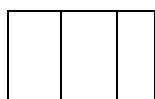
σ зв'язок реалізується в тому випадку коли перекривання електронних хмар здійснюється вздовж лінії, яка з'єднує ядра реагуючих атомів

π зв'язок відрізняється тим, що перекривання електронних хмар відбувається перпендикулярно до лінії, яка зв'язує ядра.

Дуже часто електрони, що беруть участь в утворенні ковалентного зв'язку, знаходяться в різних станах, наприклад один в s – інший в p –орбіталах. Здавалося б і зв'язки в молекулі по міцності повинні бути нерівноцінними. Проте, досвід показує, що вони рівноцінні. Це явище пояснюється уявленням про гібридизацію атомних орбіталей, введене Л. Полінгом.

Гібридизація є квантово – механічне змішування орбіталей різних за формою, енергією і розташуванням у просторі і утворення нових орбіталей однакових за формою, енергією і симетричним розташуванням у просторі.

Be $1s^2 2s^2$ BeCl₂



Be^{*}

В молекулі BeCl₂ реалізується sp гібридизація. Будова молекули – лінійна. Валентний кут – 180⁰.

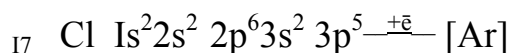
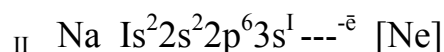
BCl₃ характеризується sp² гібридизацією. Молекула побудована у формі плоского трикутника. Валентний кут - 120⁰

sp³ гібридизація характерна для метану. Валентний кут – 109⁰28'. Молекула представляє собою тетраedr. Існують інші типи гібридизації за рахунок d-, s і p – орбіталей. Гібридизація характерна для комплексних сполук.

3. Іонний зв'язок. Енергія кристалічної ґратки.

Іонний зв'язок – це зв'язок, утворений між іонами, внаслідок перебудови електронної конфігурації їх атомів. Іонний зв'язок виявляється тоді, коли електронегативності елементів різко відрізняються між собою, тобто коли взаємодіють атоми з різко відмінними хімічними властивостями.

Іонний зв'язок треба розглядати, як граничний випадок полярного ковалентного зв., коли пари електронів, яка утворює зв'язок, настільки зміщена до одного з атомів, що практично належить тільки цьому атому, і електронна конфігурація його утворює електронну конфігурацію найближчого інертного (благородного) газу



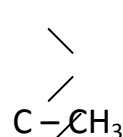
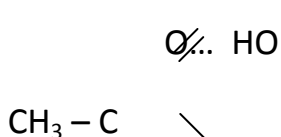
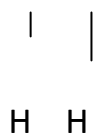
Здатність елементів утворювати прості іони зумовлена електронною будовою їх атомів. Цю здатність можна оцінити величиною енергії іонізації і спорідненістю атомів до електрона. Елементи з малою енергією іонізації (лужні, лужно-земельні метали) легко утворюють катіони. Прості аніони найлегше утворюють р-елементи УІІ групи внаслідок їх великої спорідненості до електрона. Тому іонні сполуки найлегше утворюються при взаємодії лужних або лужно-земельних металів з галогенами.

Енергія кристалічної ґратки – це енергія, яку необхідно витратити щоб перетворити 1 моль кристалічної речовини в нескінченно віддалені, газоподібні протиіони.

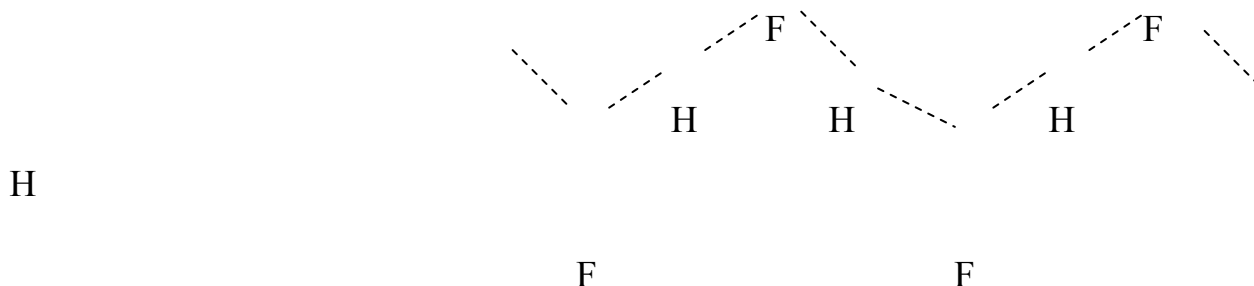
4. Водневий зв'язок. Сучасні уявлення про металевий зв'язок.

Водневий зв'язок – це своєрідний хімічний зв'язок. Він може бути міжмолекулярним і внутрішньомолекулярним. Міжмолекулярний водневий зв'язок виникає між молекулами, до складу яких входять водень і сильно електронегативний елемент. Оскільки в такій молекулі загальна електрична пара сильно зміщена від водню до атома електронегативного елемента (+) заряд водню сконцентрований в малому об'ємі, то протон взаємодіє з неподіленою електронною парою іншого атома або іона. В результаті утворюється другий, більш слабкий зв'язок, що одержав назву водневого. Для нього характерні спрямованість в просторі і насичуваність.

Схематично водневий зв'язок можна представити так:



Водневий зв'язок впливає на властивості багатьох речовин. Завдяки такому зв'язку фтороводень в звичайних умовах існує в рідкому стані (температура кипіння нижче $19,5^{\circ}\text{C}$). У твердому, рідкому і навіть газоподібному станах молекули фтороводню асоційовані у зигзагоподібні ланцюги



що зумовлено водневими зв'язками: кут між атомами HFH дорівнює 134° . Як показує визначення густини пари, навіть при температурі, близькій до кипіння, середній склад фтороводню приблизно відповідає формулі $(\text{HF})_4$.

Те, що фтороводнева кислота на відміну від хлоро-, бром-, і йодоводневої є слабкою кислотою ($K_{\text{дисоц.}} = 7 \cdot 10^{-4}$), також є результатом асоціації молекул HF у водневому розчині.

В амоніаку неподілена пара азоту і полярність зв'язку N-H зумовлюють утворення між молекулами водневого зв'язку. Тому амоніак досить легко зріджується і має високу температуру кипіння.

Наявністю водневого зв'язку пояснюється більш висока температура кипіння води (100°C) в порівнянні з водневими сполуками елементів підгрупи Оксигену. У разі води треба затрачувати додаткову енергію на руйнування водневих зв'язків. Полярний зв'язок O-H у воді має енергію 457 кДж/моль, а водневий зв'язок між молекулами води дорівнює лише 42 кДж/моль. Внаслідок здатності утворювати водневі зв'язки

і вступати в донорно-акцепторну взаємодію рідкі HF , H_2O є добрими іонізуючими розчинниками.

Особливо поширені водневі зв'язки в молекулах білків, нуклеїнових кислот і інших біологічно важливих сполуках.

Металевий зв'язок

Атоми більшості металів на зовнішньому енергетичному рівні містять невелику кількість електронів. Елементи металів утворюють прості речовини – метали. В звичайних умовах – це кристалічні речовини. При зближенні атомів в результаті утворення кристалічних ґраток валентні орбіталі сусідніх атомів перекриваються, завдяки чому електрони вільно переміщуються з однієї орбіталі на іншу, здійснюючи зв'язок між всіма атомами кристала металу. Такий тип хімічного зв'язку називається **металевим**.

Металевий зв'язок утворюють елементи, атоми яких на зовнішньому рівні мають мало валентних електронів в порівнянні із загальним числом зовнішніх енергетично близьких орбіталей, а валентні електрони через велику енергію іонізації слабо утримуються в атомі. Хімічний зв'язок в металевих кристалах сильно делокалізований, тобто електрони, що здійснюють зв'язок узагальнені і рухаються по всьому об'єму металу, в цілому електронейтрального. Властивості металів: висока тепло- та електропровідність, металічний блиск – пояснюються на основі природи хімічного зв'язку в металах.

Цей зв'язок характерний для металів в твердому і рідкому стані. В пароподібному стані атоми металів зв'язані між собою ковалентним зв'язком.

Контрольні питання:

1. Який механізм утворення ковалентного зв'язку? Які Ви знаєте способи перекривання електронних хмар? Наведіть приклади.

2. Що називають дипольним моментом? Яка з наведених молекул має найбільший дипольний момент: HCl, HBr, HI?

3. За яким типом зв'язку побудовані молекули : N_2 , H_2S , Cr , CO_2 , NH_4Cl , $MgBr_2$, $K_4[Fe(CN)_6]$? Зобразіть будову цих молекул у вигляді відповідних схем.

4. Використовуючи поняття про донорно- акцепторний механізм, складіть схему утворення іону BF_4^- . Вкажіть донор і акцептор в електронних парах, що беруть участь в утворенні ковалентного зв'язку.

ЛЕКЦІЯ 5

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОЗЧИНІВ

ПЛАН ЛЕКЦІЇ

1. Концентрації розчинів.
2. Розчинність твердих, рідких та газоподібних речовин.
3. Властивості ідеальних розчинів.

1. Концентрації розчинів

Розчини є однорідні системи, що складаються з 2 – х і більше компонентів та продуктів їх взаємодії. Розчини належать до дисперсних систем.

Дисперсні системи – це системи, в яких одна речовина рівномірно розподілена у вигляді частинок в об'ємі іншої речовини.

Дисперсна фаза – диспергована речовина, частина дисперсійної системи, яка рівномірно розподілена в об'ємі іншої.

Середовище, в якому рівномірно розподілена дисперсна фаза, називається дисперсійним середовищем.

Речовини, у кристали яких входять молекули води, називаються кристалогідратами, а вода, що міститься в них – кристалізаційною.

Розрізняють концентровані та розведені розчини. Основними концентраціями розчинів є: масова частка, мольна частка, молярна концентрація, молярна концентрація еквівалентів, 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_{Ei} г/моль.

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

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

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

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

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

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 називаються одномолярними, децимолярними тощо. Скорочено записують так: 1М розчин NaOH; 0,1М розчин HCl.

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

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

Згідно з законом еквівалентів речовини реагують без залишку, якщо $C_{H1} V_1 = C_{H2} V_2$. Це 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:

$$T_i = \frac{g_i}{1000 * V} \text{ г/ см}^3$$

$$\text{Можна записати: } T = \frac{C_n * M_{\text{екв}}}{1000} \text{ г/ см}^3$$

Приклад 1. Розрахувати титр, нормальність, моляльність, мольну частку і молярну концентрацію 20%-ого розчину HCl ($\rho = 1,1 \text{ г/ см}^3$).

Розв'язок.

1. $T(\text{HCl})$ - ?

$$T(\text{HCl}) = \rho\omega = 0,20 * 1,1 = 0,22 \text{ (г/ см}^3\text{)}.$$

2. $C_H(\text{HCl})$ - ?

а) $T(\text{HCl}) = C_H(\text{HCl}) * M_E(\text{HCl}) / 1000$, звідси

$$C_H(\text{HCl}) = T(\text{HCl}) * 1000 / M_E(\text{HCl}) = 0,22 * 1000 / 36,5 = 6,03 \text{ моль/ дм}^3;$$

б) 1 дм³ 20%-ого розчину має масу $1000 * 1,1 = 1100$ г, в ньому міститься.

$1100 * 20 / 100 = 220$ г HCl або $220 / 36,5 = 6,03$ еквівалента HCl, тобто $N_{\text{HCl}} = 6,03$ моль/ дм³.

3. $b_x(\text{HCl})$ - ?

На 80 г води припадає 20 г HCl, звідси молярна концентрація розраховується згідно з формулою:

$$b_x(\text{HCl}) = \frac{20 * 1000}{36,5 * 80} = 6,85 \text{ г/1000г H}_2\text{O}$$

4. $N(\text{HCl})$ - ?

$$N(\text{HCl}) = \frac{\frac{20}{36,5}}{\frac{20}{36,5} + \frac{80}{18}} = 0,11$$

5. $C_M(\text{HCl})$ - ?

$$T = \frac{C_M(\text{HCl}) * M(\text{HCl})}{1000}; \quad C_M(\text{HCl}) = \frac{T * 1000}{M(\text{HCl})} = \frac{0,22 * 1000}{36,5} = 6,03 \text{ моль/ дм}^3$$

Відповідь: $T(\text{HCl}) = 0,22$ г/см³; $C_H(\text{HCl}) = 6,03$ моль/дм³; $C_M(\text{HCl}) = 6,03$ моль/дм³; $b_x(\text{HCl}) = 6,85$ г/1000 г H₂O; $N(\text{HCl}) = 0,11$.

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. Криві розчинності показують залежність коефіцієнта розчинності речовини від температури. Коефіцієнт розчинності є маса розчиненої речовини, що міститься в 100 г води. На кривих розчинності ґрунтується метод очистки речовин – перекристалізація.

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 при сталій

температурі залишається сталим, незалежно від загальної кількості розчиненої речовини: $\frac{C_1}{C_2} = K$.

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 тиску газу.

$$C = K \cdot P,$$

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

3. Властивості ідеальних розчинів

Ідеальним називається розчин, в якому взаємодією між компонентами розчину можна знехтувати, при цьому $\Delta H=0$, $\Delta V=0$. 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).

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, то

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

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

Приклад 2. Визначити тиск пари над розчином (P), який містить 34,23 г цукру $C_{12}H_{22}O_{11}$ у 45,05 г води при 65°C , якщо тиск пари води при цій температурі (з таблиці) дорівнює $2,5 \cdot 10^4$ Па.

Розв'язок:

$$1. n(\text{H}_2\text{O}) - ?; n(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) - ?$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18 \text{ г/моль}; M(\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}) = 342,3 \text{ г/моль};$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 45,05/18 = 2,5 \text{ моль};$$

$$n(C_{12}H_{22}O_{11})=34,23/342,3=0,1 \text{ моль.}$$

2. P (тиск пари води над розчином) -?

Використовуючи тонометричний закон Рауля, визначимо P:

$$P = P^0 - P^0 * \frac{n(C_{12}H_{22}O_{11})}{n(C_{12}H_{22}O_{11}) + n(H_2O)} = 2,5 * 10^4 - 2,5 * 10^4 * \frac{0,1}{0,1 + 2,5} = 2,5 * 10^4 - 0,96 * 10^4 =$$

$$= 2,4 * 10^4 \text{ Па.}$$

В лінійній залежності від тиску насиченої пари розчинника над розчином знаходиться температура кипіння і замерзання розчину. Цю залежність виражає ебуліоскопічний і кріоскопічний закони Рауля: *Збільшення температури кипіння і зниження температури замерзання розчинів пропорційні їх концентраціям.*

$$\Delta t_{\text{кип}} - K_{\text{еб}} * C_m; \quad \Delta t_{\text{зам}} = K_{\text{кр}} * C_m.$$

де $K_{\text{еб}}$ і $K_{\text{кр}}$ – відповідно ебуліоскопічна і кріоскопічна константи, характерні для розчинника, C_m – молярність розчину.

Приклад 3. Розчин камфори масою 0,552 г у етері масою 17 г закипає при температурі на $0,461^{\circ}$ вище, ніж чистий етер. Ебуліоскопічна константа етера $K_{\text{еб}}=2,16^{\circ}\text{C}$. Визначити молярну масу камфори.

Розв'язок:

Використаємо ебуліоскопічний закон Рауля.

$$\Delta t = K_{\text{еб}} C_m = K_{\text{еб}} \frac{1000g}{G * M}, \text{ де } g \text{ і } G - \text{ маси камфори та етера відповідно, } M -$$

молярна маса камфори; звідки

$$M = \frac{K_{\text{еб}} * 1000 * g}{\Delta t_{\text{кип}} * G} = \frac{2,16 * 1000 * 0,552}{0,461 * 17} = 155,14 \text{ г/моль.}$$

Властивість розчинів замерзати при більш низькій температурі, ніж температура замерзання чистого розчинника, широко використовують для приготування різних охолоджуючих сумішей і розчинів з низькою температурою замерзання (антифризів), які застосовують у лабораторній техніці і

промисловості. Для приготування таких сумішей найчастіше використовують хлориди Na, K та амонію) та інші.

Так, суміш 100 г снігу і 33 г NaCl замерзає при $-21,0^{\circ}\text{C}$, а суміш 100 г снігу і 125 г $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - при $-40,3^{\circ}\text{C}$.

Антифризи етанолу, гліцерину, етиленгліколю $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ залежно від масового співвідношення компонентів не замерзають від -15 до -75°C і нижче. Так, 66,7 % - розчин етиленгліколю замерзає при -75°C .

Антифризи використовують для охолодження циліндрів двигунів при експлуатації їх у зимовий період.

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.

За законом Вант - Гоффа, $P_{\text{осм}}=C_MRT$, де C_M – молярна концентрація; R – універсальна газова стала; T – температура.

Приклад 4. Розчин, у 100 г якого міститься 2,3 г речовини, при 298 К має осмотичний тиск 618,5 кПа. Визначити молярну масу речовини.

Розв'язок:

1. C_M (речовини) - ?

Згідно із законом Вант-Гоффа запишемо: $P_{\text{осм}} = C_MRT$, звідки $C_M=P_{\text{осм}}/RT=618,5 \cdot 10^3 / (8,3 \cdot 298)=250 \text{ моль/м}^3=0,25 \text{ моль/ дм}^3$

$$* \left[\frac{\text{Дж} * \text{моль} * \text{К}}{\text{м}^3 * \text{Дж} * \text{К}} \right] = \frac{\text{моль}}{\text{м}^3}$$

2. M (речовини) - ?

Складемо пропорції:

$$100 \text{ см}^3 - 2,3 \text{ г}$$

$$1000 \text{ см}^3 - x \text{ г},$$

$$x=23 \text{ г};$$

$$23 \text{ г} - 0,25 \text{ моль}$$

$$x_1 - 1 \text{ моль}$$

$$x_1=92 \text{ г/моль}.$$

Відповідь: Молярна маса речовини дорівнює 92 г/моль.

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 криоскопічну константу води, якщо водний розчин етилового спирту ($\omega=11,3\%$) замерзає при -5^0C .
- 4.Скільки грамів залізного купоросу потрібно взяти для приготування 2 дм^3 0,02 н. розчину.

ЛЕКЦІЯ №6

РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

ПЛАН ЛЕКЦІЇ

- 1.Теорія електролітичної дисоціації
- 2.Константа та ступень дисоціації
3. Водневий показник рН. Буферні розчини
- 4.Добуток розчинності

5. Гідроліз солей. Константа та ступень гідролізу

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*. Розчини електролітів часто називають електролітами. Здатність електроліту дисоціювати характеризується ступенем дисоціації α - відношенням числа продисоційованих молекул до загального числа молекул розчиненої речовини.

До сильних електролітів належать майже всі солі, деякі кислоти (HCl, HBr, HI, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, HMnO₄) і основи - гідроксиди лужних і лужно - земельних металів, починаючи з Кальцію. Решта електролітів належить до слабких.

В розчинах електролітів загальне число частинок розчиненої речовини (молекул, іонів) більше, ніж в розчинах неелектролітів тієї ж концентрації. Тому такі властивості, як осмотичний тиск $P_{осм}$, зниження тиску пари ΔP , підвищення температури кипіння $\Delta t_{кип}$ і зниження температури замерзання $\Delta t_{зам}$, проявляються в більшій мірі. Їх можна розрахувати, користуючись рівняннями:

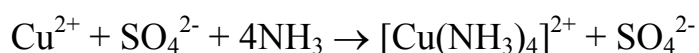
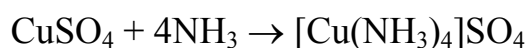
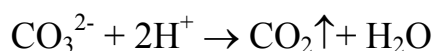
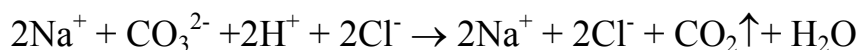
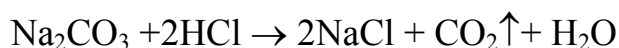
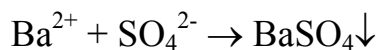
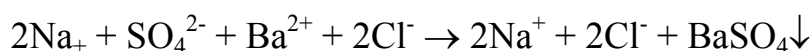
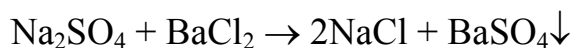
$$\Delta P = i P_0 N_B ; \Delta t_{кип} = i K_{еб} C_m ; \Delta t_{зам} = i K_{кр} C_m ; P_{осм} = i C_M RT.$$

Тут P_0 - тиск пари чистого розчинника; N_B - мольна частка розчиненої речовини; $K_{еб}$ і $K_{кр}$ - ебуліоскопічна і криоскопічна сталі розчинника; C_m - моляльність розчину; C_M - молярність розчину, i - ізотонічний коефіцієнт, який показує, в скільки разів зросло число частинок розчиненої речовини в розчині відносно числа її молекул.

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 записуються в іонній формі, слабкі -

в молекулярній (слабкі електроліти записують і іонній формі тільки в реакціях дисоціації). Речовини важкорозчинні та гази записують у вигляді молекул.

Реакції в електролітах йдуть до кінця лише в тих випадках, коли з розчину виходять ті чи інші іони внаслідок утворення важкорозчинних (CaCO_3 , BaSO_4), малодисоційованих (H_2O , CH_3COOH) сполук, газів (CO_2 , H_2S), або комплексних сполук ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$). Наприклад:



2. Константа та ступень дисоціації

Здатність електроліту дисоціювати характеризується ступенем дисоціації α - відношенням 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 ($> 0,1 \text{ M}$) сильних електролітів $\alpha < 1$. Це пов'язано з електростатичною між іонною взаємодією. Експериментальне значення α сильних електролітів називається позірним ступенем дисоціації і позначається $\alpha_{\text{поз}}$.

Дисоціація слабкого 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:

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

Якщо молярна концентрація HCN дорівнює C, а ступінь дисоціації - α , тоді $[\text{H}^+] = [\text{CN}^-] = C\alpha$, $[\text{HCN}] = C - \alpha C = C(1 - \alpha)$.

$$K_d = (C\alpha \cdot C\alpha) / \alpha^2 C = \alpha^2 C / (1 - \alpha)$$

Якщо $\alpha \ll 1$, то $K_d = \alpha^2 C$.

Це є закон розбавлення Оствальда для електроліту складу KA (K^+ і A^- - однозарядні катіон і аніон); K_d - величина, характерна для системи "речовина-розчинник" і залежить тільки від температури.

Закон розбавлення Оствальда : ступінь дисоціації слабкого електроліту α обернено пропорційна до концентрації цього електроліту

Приклад 1. Розрахувати концентрацію іонів H^+ в 0,1 Н розчині ацетатної кислоти ($K_d = 1 \cdot 10^{-5}$).

Розв'язок:

З рівноваги $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$ маємо:

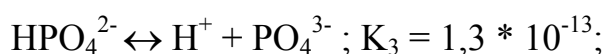
$$[\text{H}^+] = [\text{CH}_3\text{COO}^-] = C\alpha.$$

Із закону розведення Оствальда, $\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C}}$. Тоді $[\text{H}^+] =$

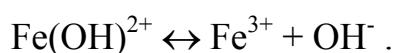
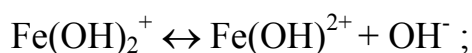
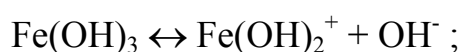
$$C \cdot \sqrt{\frac{K_d}{C}} = \sqrt{K_d C} = \sqrt{10^{-5} \cdot 10^{-1}} = 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$$

Відповідь: $[\text{H}^+] = 10^{-3} \text{ моль/дм}^3$.

Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто:



Дисоціація за першим ступенем відбувається інтенсивніше, ніж за другим, а тим більше – за третім. Це пояснює здатність багатоосновних кислот утворювати кислі солі. Ступінчасто дисоціюють також багатокислотні основи, що призводить до утворення основних солей. Наприклад:



Розчини сильних електролітів повністю дисоціюють на іони і для них α має дорівнювати одиниці. проте для концентрованих розчинів ($> 0,1 \text{ M}$) сильних електролітів $\alpha < 1$. Це пов'язано з електростатичною між іонною взаємодією. Експериментальне значення α сильних електролітів називається позірним ступенем дисоціації і позначається $\alpha_{\text{поз}}$.

Ступінь дисоціації (і $\alpha_{\text{поз}}$) та ізотонічний коефіцієнт зв'язані між собою рівнянням:

$$\alpha = \frac{i-1}{n-1} \text{ або } \alpha_{\text{поз}} = \frac{i-1}{n-1}, \text{ де } n - \text{ кількість іонів, на які дисоціює електроліт.}$$

3.рН. Водневий показник. Буферні розчини

Вода - слабкий електроліт, який дисоціює з утворенням іонів H^+ (H_3O^+) і OH^-
: $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ або $2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$.

Константа дисоціації при 20-25°C

$$K_d = ([H^+][OH^-])/[H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Оскільки ступінь дисоціації дуже малий, концентрація води практично стала:
 $[H_2O] = \text{const} = 1000/18 = 55,5$ моль/дм³

Тоді $K_d \cdot [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 = 10^{-14}$. Добуток $K_d \cdot [H_2O]$ називається **іонним добутком води** і позначається K_w .

$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

В чистій воді $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/ дм³

при додаванні кислоти збільшується концентрація $[H^+]$ і зменшується концентрація іонів $[OH^-]$, 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. $pH = - \lg [H^+]$. Так, в чистій воді $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$; $pH = 7$; в кислому середовищі $[H^+] > [OH^-]$, $pH < 7$; в лужному середовищі $[H^+] < [OH^-]$, $pH > 7$.

Приклад 3. Розрахувати рН 0,05%-ного розчину NaOH, вважаючи, що густина розчину і ступень дисоціації дорівнюють одиниці.

Розв'язок:

1. $m_{\text{розч}}(\text{NaOH})$ - ?

Вважаємо, що маємо 1 дм³ розчину лугу, його маса $m(\text{розч}) = V\rho = 1000 \text{ см}^3 \cdot 1 \text{ г/ см}^3 = 1000 \text{ г}$.

2. $m(\text{NaOH})$ - ?

$$m(\text{NaOH}) = m(\text{розч}) \cdot \omega(\text{розч}) = 1000 \cdot 0,0005 = 0,5 \text{ г}$$

3. $C_M(\text{NaOH})$ - ?

$$C_{\text{NaOH}} = 0,05 : 40 = 0,0125 \text{ моль/ дм}^3$$

4. $[\text{OH}^-]$ - ?

Ступінь дисоціації NaOH дорівнює одиниці, тому $[\text{OH}^-] = C_{\text{NaOH}}$, тобто $[\text{OH}^-] = 0,0125$ моль/ дм³.

5. $[\text{H}^+]$ - ?

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{0,0125} = 8 \cdot 10^{-13} \text{ моль іон/ дм}^3$$

6. pH - ?

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg 8 \cdot 10^{-13} = 12,1$$

Відповідь: pH розчину дорівнює 12,1.

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 . pH буферних розчинів визначається з урахуванням концентрації слабого електроліту та солі на його основі і константи дисоціації слабого електроліту

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

Буферна ємність є кількість еквівалентів кислоти або лугу, які необхідно додати, щоб pH змінився на одиницю

$$I = N_{\text{екв}}/\text{pH}_1 - \text{pH}_0$$

В живому організмі працює : карбонатний, фосфатні і гемоглобін вмісні буферні системи

4. Добуток розчинності

Добуток розчинності – є добуток концентрації іонів важко розчинного електроліта в насиченому розчині, величина стала за сталої температури

Наприклад, для важко розчинної солі аргентум хлор рівновага встановлюється за рівнянням $\text{AgCl} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

Константа рівноваги має вигляд $K_p = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]/[\text{AgCl}]$

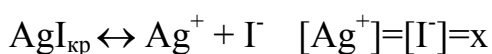
Добуток розчинності позначають символом ДР, в даному випадку ця величина представляє собою $\text{ДР} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$. Умовою утворення осаду є перевищення добутку концентрації іонів в розчині над табличним значенням добутку розчинності.

Приклад 2. Розрахувати розчинність AgI в воді і 0,01 М розчину KI , якщо $\text{ДР}(\text{AgI}) = 1 \cdot 10^{-16}$.

Розв'язок:

1. Розчинність AgI у воді - ?

Нехай x - розчинність AgI , моль/л. Згідно з рівнянням



Звідки $x^2 = \text{ДР}(\text{AgI}) = 10^{-16}$; $x = 10^{-8}$ моль/ дм³.

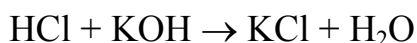
2. Розчинність AgI у розчині KI - ?

Якщо в розчин ввести 0,01 моль/л KI , концентрація I^- буде 10^{-2} моль/ дм³, тому що кількістю іонів I^- , які утворилися внаслідок дисоціації AgI можна нехтувати; $[\text{Ag}^+] = 10^{-16}/10^{-2} = 10^{-14}$, тобто розчинність AgI (однакова з $[\text{Ag}^+]$) зменшується на шість порядків.

Відповідь: Розчинність AgI у воді дорівнює 10^{-8} моль/ дм³, у розчині KI - 10^{-14} моль/ дм³.

5. 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,



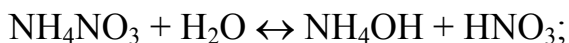
Реакція, зворотна реакція нейтралізації, тобто взаємодія солі з водою з утворенням кислоти і основи, називається **гідролізом солі**.

Причиною гідролізу є участь в реакції слабкої основи і кислоти. При цьому катіон солі (відповідний слабкій основі) поляризує молекулу води і зв'язує гідроксильний іон. Визволений іон H^+ утворює кисле середовище ($\text{pH} < 7$). Навпаки, аніон солі, відповідний слабкій кислоті, зв'язує іон H^+ води і визволяє іон OH^- ($\text{pH} > 7$).

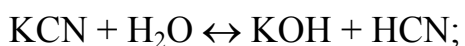
Розглянемо гідроліз різних солей.

1. Солі сильної кислоти і сильної основи гідролізу не підлягають, $\text{pH} \approx 7$ (NaCl , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, K_2SO_4).

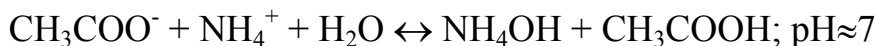
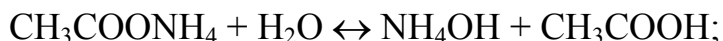
2. Солі сильної кислоти і слабкої основи гідролізуються зі збільшенням концентрації H^+



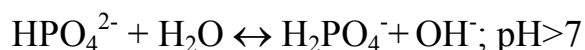
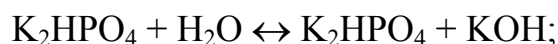
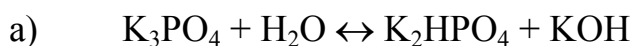
3. Солі слабкої кислоти і сильної основи гідролізуються зі збільшенням концентрації OH^-



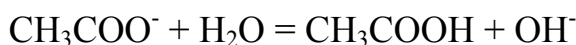
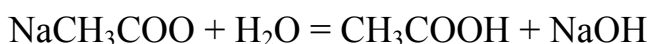
4. Солі слабких кислот і основ гідролізуються і рН розчину залежить від їх відносної сили і, як правило, близький до 7:



5. Гідроліз солей багатоосновних кислот або багатокислотних основ відбувається ступінчасто. Наприклад,



Константа гідролізу є константою рівноваги відносно процесу гідролізу



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

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

Константа гідролізу обернено пропорційна до константи дисоціації слабого електроліту.

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

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

Ступень гідролізу залежить від температури, природи слабого електроліту, який утворився після реакції та від концентрації солі.

$$\eta = \frac{\sqrt{K_w}}{K_f C}$$

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. Визначте добуток розчинності магній гідроксиду, якщо розчинність речовини складає 0.012 г/дм^3

4. Назвіть солі $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, KCN , NH_4Cl , напишіть в молекулярній та іонній формі рівняння їх гідролізу, вкажіть середовище розчину. Для солі NaF обчисліть константу, ступень гідролізу та рН внаслідок гідролізу, концентрація солі складає $10^{-2} \text{ моль/дм}^3$, константа дисоціації HF $2 \cdot 10^{-4}$

Лекція №7

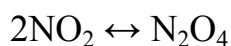
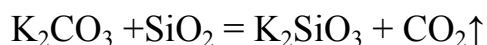
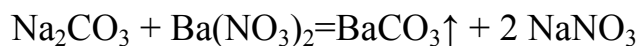
Окисно-відновні реакції

План лекції

1. Загальні поняття про окисно-відновні процеси
2. Найважливіші окисники і відновники
3. Складання рівняння окисно-відновних реакцій
4. Напрямок окисно - відновних реакцій

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:

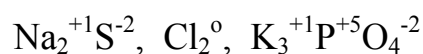


Реакції, в яких ступені окиснення елементів не змінюються, називаються реакціями невалентних перетворень.

Реакції, що супроводжуються зміною ступеня окиснення елементів, називаються окисно-відновними реакціями.

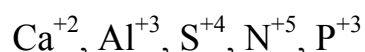
Ступінь окиснення – це умовний заряд атома в сполуці, обчислений, виходячи з допущення, що сполука складається тільки з іонів.

Ступінь окиснення може мати негативне, позитивне та нульове значення, яке ставлять над символом елемента, наприклад:



Негативне значення ступеня окиснення мають атоми, до яких зміщена спільна електронна хмара, або які приймають електрони від інших атомів.

Негативний ступінь окиснення (-1) має атом Флуору у всіх його сполуках. Позитивне значення ступеня окиснення мають атоми, що віддають свої електрони іншим атомам (або спільна електронна хмара відтягнута від них). Наприклад:



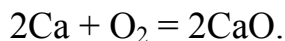
Нульове значення ступеня окиснення виявляється в молекулах простих речовин. У цьому випадку спільна електронна хмара в рівній мірі належить обом

атомам. Якщо проста речовина перебуває в атомному стані, то ступінь окиснення також дорівнює нулю (рух електронів навколо всіх атомів відбувається рівномірно).

Ступінь окиснення може бути виражений і дробовим числом. Наприклад, в сполуці Mn_3O_4 , ступінь окиснення Мангану складає $+\frac{8}{3}$, в речовині $Na_2S_4O_6$ ступінь окиснення Сульфуру відповідає $+2,5$.

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. Наприклад, згоряння кальцію за рівнянням

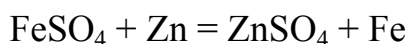


Процес віддавання атомом електронів називається окисненням, а процес приєднання електронів – відновленням.

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



Залізо приєднує електрони і тому є окисником: $\text{Fe}^{2+} + 2e = \text{Fe}^0$, а цинк віддає два електрони, то є відновником: $\text{Zn}^0 - 2e = \text{Zn}^{+2}$

З хімічної точки зору, окисно-відновні процеси є специфічними. Їх специфічність певною мірою залежить від природи окисника і відновника

2. Найважливіші окисники і відновники

До окисників належать речовини, що мають яскраво виражену тенденцію до приєднання електронів. Наприклад, окисниками є Оксиген, вільні галогени, сполуки деяких металів з вищими ступенями окиснення (Mn^{+7} , Mn^{+6} , Mn^{+4} , Cr^{+6} , Pb^{+4} тощо), сполуки галогенів з позитивними ступенями окислення (HCl^{+1}O , $\text{HCl}^{+3}\text{O}_2$, HI^{+5}O_3 , $\text{HBr}^{+7}\text{O}_4$), нітратна кислота HNO_3 і оксиди Нітрогену (N_2O_5 , N^{+4}O_2 , N_2^{+1}O), концентрована сульфатна кислота $\text{H}_2\text{S}^{+6}\text{O}_4$, пероксид водню $\text{H}_2\text{O}_2^{-1}$, пероксиди металів (Na_2O_2 , K_2O_2 , BaO_2) 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. Взагалі, відновником може бути атом або іон у будь-якій, крім максимально можливої, валентній формі і який має валентні електрони, включаючи електрони стійкої електронної конфігурації s^2p^6 .

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.

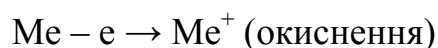
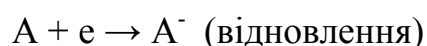
Елементи, які виступають як відновники, мають електронегативність меншу за одиницю ($x=1$). Найактивніші відновники розміщені у лівому нижньому куті періодичної системи. Це францій, рубідій, радій, кальцій, цезій, барій і водень. Слід зазначити, що поділу елементів на метали і неметали відповідає значення електронегативності $x=2$. 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 окислення залежно від умов можуть бути як окисниками, так і відновниками. Наприклад, при взаємодії хлорнуватої кислоти з хлоридною кислотою Cl^{+5} виступає як окисник, а в реакції розкладання бертолетової солі при помірному нагріванні – як відновник:

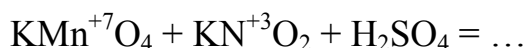
Будь-який окисно-відновний процес можна умовно поділити на дві напівреакції, одна з яких є окиснення, а друга – відновлення



При складанні окисно-відновних реакцій застосовують два методи: метод електронного балансу та іонно-електронний метод. Обидва методи ґрунтуються на умові, що в окисно-відновних реакціях кількість електронів, які віддає відновник, має дорівнювати кількості електронів, які приймає окисник.

3.Складання рівняння окисно-відновних реакцій

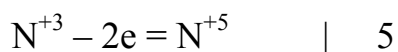
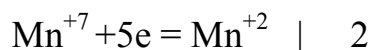
Розглянемо основні правила складання окисно-відновних реакцій на прикладі взаємодії калій перманганату з калій нітритом в кислому середовищі. При цьому слід дотримуватись такої послідовності. Спочатку записують у молекулярній формі реагуючі речовини і ступені окиснення елементів, які можуть змінювати ступені окиснення за певних умов. Наприклад,



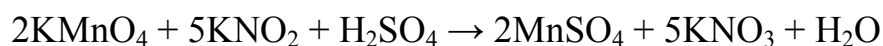
Далі визначають, яка сполука виступатиме в реакції окисником, а яка - відновником. У наведеному прикладі KMnO_4 містить манган у ступені окиснення +7 і тому він може бути тільки окисником. Сполука KNO_2 , в якій азот має проміжний ступінь окиснення +3, може виступати як відновник, так і окисник. Отже, 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:



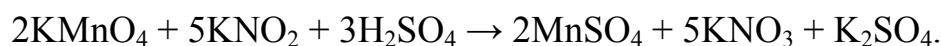
Далі визначають кількість електронів, які віддає відновник KNO_2 , і кількість електронів, які приєднує окисник KMnO_4 . Для цього складають рівняння, в яких кількість електронів, що приєднується або віддається, визначається як різниця між ступенями окиснення і відновника до реакції і після неї.



Отже, відновлення марганцю $\text{Mn}^{+7} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$ відповідає приєднанню п'яти електронів, а окиснення азоту $\text{N}^{+3} \rightarrow \text{N}^{+5}$ – відданню 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 кальцію 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 .

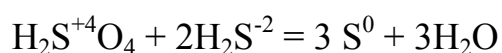


На основі балансу атомів водню визначають кількість молекул води:

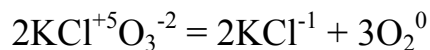


Типи окисно-відновних реакцій. Розрізняють такі типи окисно-відновних реакцій: міжмолекулярні, внутрішньомолекулярні і реакції диспропорціонування (реакції самоокиснення – самовідновлення).

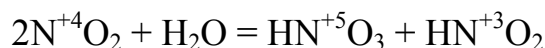
У міжмолекулярних окисно-відновних реакціях окисником і відновником є елементи різних молекул, наприклад:



Для реакцій внутрішньомолекулярного окиснювального відновлення характерна зміна ступенів окислення елементів однієї молекули, тобто окисником і відновником є елементи однієї сполуки:



У реакціях диспропорціонування один і той самий елемент виступає як окисник і як відновник. У таких реакціях речовина з проміжним ступенем окиснення розкладається на дві сполуки, в одній з яких ступінь окислення вищий, а в другій – нижчий

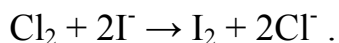


4. Напрямок окисно - відновних реакцій

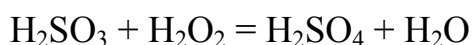
Визначити можливість перебігу окисно-відновних реакцій і їх напрямок можна на основі окисно-відновних потенціалів E . Величини E , виміряні за стандартних умов (концентрація іонів у розчині дорівнює одиниці, а температура 25°C), називається стандартним потенціалом окисно-відновних реакцій E_{298}^0 . Потенціал окисно-відновних процесів E_{298}^0 вимірюють у вольтах, зазначаючи знак потенціалу.

Стандартні окисно-відновні потенціали E_{298}^0 кількісно характеризують здатність різних систем приєднувати або віддавати електрони. Від'ємні значення E_{298}^0 означають, що іони, які стоять у лівій частині рівняння напівреакції, мають меншу тенденцію до приєднання електронів, ніж іони водню, і навпаки, додатні значення означають, що таким іонам властива більша здатність приєднувати електрони, ніж іонам водню.

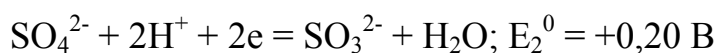
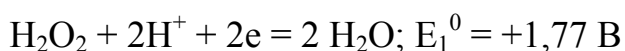
Усі речовини, які мають більші додатні значення E_{298}^0 , є окисниками відносно тих, що мають менші значення E_{298}^0 . Чим більша величина окисно-відновного потенціалу, тим сильніший окисник. Так, хлор, окисно-відновний потенціал якого ($E_{298}^0 = +1,36 \text{ В}$) більший, ніж йоду ($E_{298}^0 = +0,53 \text{ В}$), є сильнішим окисником, ніж йод, що виявляється у витісненні хлором йоду з його сполук:



Отже, за допомогою величин окисно-відновного потенціалу можна визначити напрямок перебігу будь-якої окисно-відновної реакції. Наприклад, треба встановити, чи окиснюватиме пероксид водню сульфітну кислоту до сульфатної за рівнянням:



Зіставлення окисно-відновних потенціалів напівреакцій



показує, що стандартний потенціал першої реакції більший, ніж другої і тому окисником реакції буде H_2O_2 , а відновником сульфіт-іон SO_3^{2-} . Отже, перша напівреакція відбувається зліва направо, а друга – справа наліво. Умовою здійснення окисно-відновних реакцій є додатне значення електрорушійної сили сумарної реакції. Для розглянутого прикладу

$$E_{\text{РС}} = E_1^0 - E_2^0 = 1,77 - 0,20 = 1,57 \text{ В}$$

Отже, в кислому середовищі сульфіт-іон окиснюватиметься пероксидом водню до сульфат-іона.

Для обчислення молярної маси еквівалента речовини в реакціях окиснення-відновлення необхідно молярну масу речовини поділити на число прийнятих або відданих електронів. Наприклад, для реакції



Молярна маса еквівалента KMnO_4 дорівнюватиме $\frac{158,0}{3} = 52,7 \text{ г/моль}$

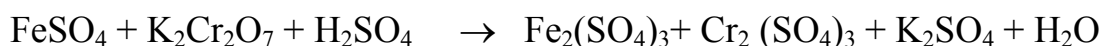
(Манган замінює ступінь окиснення від +7 до +4 і приймає три електрона)

Визначаючи можливості і напрямок перебігу окисно-відновних реакцій за допомогою E_{298}^0 , слід мати на увазі, що окисно-відновні потенціали не є сталими

величинами. Їх значення можуть змінюватись залежно від концентрації реагуючих речовин, температури і середовища, в якому відбувається реакція. Тому додатне значення ЕРС є лише необхідною умовою для перебігу реакції. При невеликих додатних або від'ємних значеннях ЕРС напрямок реакції можна змінити на протилежний зміною концентрації або температури реакції. Великі від'ємні значення ЕРС характеризують принципову неможливість здійснення окисно-відновної реакції за будь-яких умов.

Контрольні питання:

1. Що називають ступенем окиснення? Як розрахувати ступень окиснення?
2. Дайте визначення поняттям окисник і відновник, процеси 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



Обчисліть молярні маси еквівалента окисника і відновника.

Лекція №8

Хімічні джерела електричної енергії

План лекції

1. Загальні уявлення про електрохімічні реакції
2. Рівняння Нернста. ЕРС гальванічного елемента
3. Вимірювання електродних потенціалів
4. Акумулятори, паливні і сухі елементи

1. Загальні уявлення про електрохімічні реакції

Електрохімія – наука, яка вивчає взаємні перетворення хімічної та електричної форм енергії, які відбуваються у електрохімічних системах на поверхні розділу провідників першого та другого роду.

Електрод – це система, яка складається з провідника першого роду, зануреного у електроліт, це – двофазна система. У провідниках першого роду (метали, графіт) електричний струм виникає завдяки руху електронів, у електролітах – завдяки руху іонів, причому електрони не можуть рухатись у електролітах, а іони – у металах. Тому на поверхні розділу фаз у електрода відбуваються реакції особливого типу.

Електрохімічні реакції – це процеси обміну електронами між провідниками першого роду і частинками електроліту – іонами та молекулами. У металах і графіті у вузлах кристалічної решітки знаходяться катіони, між якими відносно вільно рухаються електрони, при чому кількість позитивних зарядів дорівнює кількості електронів. Якщо провідник першого роду занурити у електроліт, виникає перерозподіл позитивних та негативних зарядів (іонів, електронів, диполів), причому одна з фаз завжди заряджається позитивно, друга – негативно. Це спричинює виникненню **стрибка потенціалу**, або просто **потенціалу**. **Електродний потенціал є стрибок потенціалу на межі електрод/ розчин, який встановлюється в момент рівноваги.**

Розглянемо два випадки цих процесів, звертаючи увагу на те, що у розчинах іони завжди сольватовані і характеризуються певною енергією сольватації - $E_{\text{сольв}}$ (для води енергією гідратації - $E_{\text{гідр}}$). У провідниках першого роду міцність зв'язку між іонами характеризується енергією кристалічної решітки - $E_{\text{к.р.}}$.

У випадку активних металів $E_{\text{к.р.}} < E_{\text{гідр}}$, внаслідок цього катіони переходять у розчин, гідратуються і групуються біля поверхні розділу фаз, яка заряджається негативно тому, що на ній утворюється надлишок електронів.

У випадку неактивних металів $E_{к.р.} > E_{зідр}$ і катіони не можуть переходити у розчин (точніше, вони переходять у незначних кількостях), але якщо у розчині є достатня кількість катіонів, з яких складається тверда фаза, катіони з розчину починають будувати кристалічну решітку і тверда фаза заряджається позитивно внаслідок надлишку катіонів. Біля поверхні розділу групуються аніони з розчину.

У обох випадках утворюється **подвійний електричний шар** (ПЕШ), який спричинює виникненню стрибка потенціалу. Процес перерозподілу заряджених частинок – довільний, $\Delta G < 0$. Він іде у електрохімічній системі до досягнення нею стану рівноваги, коли кількість іонів, які переходять у розчин, буде дорівнювати кількості іонів, які осаджуються на поверхні твердої фази ($\Delta G = 0$).

Потенціал при $\Delta G = 0$ називається рівноважним і є мірою максимальної роботи того процесу, який довільно проходить на електроді. Потенціал позначається літерою E або φ .

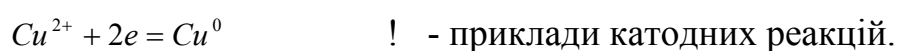
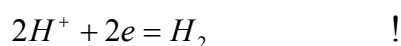
Будова ПЕШ залежить від природи та складу розчину електроліту, природи, стану поверхні електроду та зовнішніх умов.

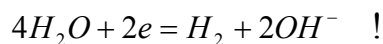
Окисно – відновні процеси на електродах. Катоди і аноди.

Доки електрохімічна система складається з одного електрода, вона характеризується рівноважним потенціалом E , який зумовлено утворенням ПЕШ.

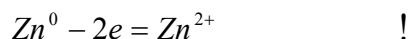
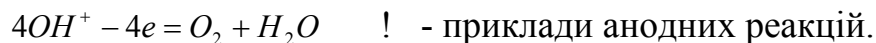
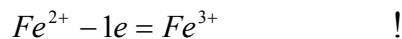
Якщо система складається з двох, з'єднаних між собою електродів, потенціали яких не дорівнюють один одному, процеси, які відбуваються на них будуть іншими. На одному з них обов'язково йде процес окиснення, на іншому процес – відновлення.

Катод – це електрод, на якому відновлюються катіони або нейтральні молекули:

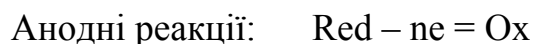
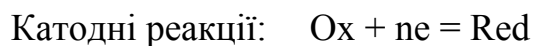




Анод – це електрод, на якому окиснюються катіони, аніони та нейтральні молекули:



Окиснювальна форма речовини (позначається Ox) завжди має більшу алгебраїчну величину заряду, ніж відновна (позначається Red). Отже, у загальному вигляді:



Катод – це завжди інертний електрод, на якому є надлишок електронів, які він віддає частинкам електроліту.

Анод може бути інертним (неактивним) або активним. Інертний анод тільки приймає на себе електрони від частинок електроліта, тобто служить для накопичення електронів (графіт, благородні метали). Активний анод сам розчинюється і посилає катіони у розчин, тобто матеріал катоду безпосередньо приймає участь у окиснювальному процесі. $Zn^0 - 2e = Zn^{2+}$.

2.Рівняння Нернста. ЕРС гальванічного елемента

Окисно-відновна реакція може відбуватися хімічним шляхом – коли електрони від відновника безпосередньо переходять до окисника. Енергія хімічної реакції в цьому процесі перетворюється на теплову.

Якщо окисно-відновні процеси просторово відокремити, що відбувається у гальванічних елементах, перехід електронів від відновника до окисника

спричинює виникнення електричного струму та перетворення хімічної енергії в електричну.

Гальванічний елемент – це пристрій для безпосереднього перетворення енергії хімічної окисно – відновної реакції у електричну енергію.

Гальванічний елемент складається з двох електродів. Вони утворюють електричне коло – зовнішнє та внутрішнє. До зовнішнього кола відносяться електричні проводи та електричні прилади (вимірювачі величини струму і напруги тощо). Внутрішнє коло складається з електродів, причому електроліти з'єднуються між собою напівпроникною мембраною або електролітичним містком.

Розглянемо приклад гальванічного елемента (елемент Якобі – Даніеля)

У його зовнішньому колі електрони рухаються від аноду до катоду, тобто виникає електричний струм. У внутрішньому колі іони електролітичного містка (трубочки, заповнені насиченим розчином солі, найчастіше KCl) обмінюються електронами обох електродів.

Схема запису гальванічного елемента така:



Найголовнішою характеристикою гальванічного елемента є його електрорушійна сила – ЕРС(E), яка дорівнює різниці потенціалів катода та анода у оборотному стані. $E = E_{кат} - E_{ан} > 0$, тобто $E_{кат}$ завжди більше ніж $E_{ан}$.

Значення електродного потенціалу залежить від природи електрода, концентрації електроліта, кількості відданих або прийнятих електронів, температур і встановлюється **рівнянням Нернста**

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln A_m^{n+}$$

В даній формулі E і E^0 відповідно стандартний рівноважний електродний потенціал і звичайний електродний потенціал; R – універсальна газова стала; T – температура за Кельвіном; n – кількість електронів, які беруть участь у реакції; F – число Фарадея (96500 Кл); \ln – логарифм натуральний ; A – активність іонів.

Стандартний рівноважний електродний потенціал відповідає концентрації розчинів, що дорівнює 1 моль/ дм³

Враховуючи відомі значення певних величин, температура відповідає 298К тощо, маємо

$$E = E^0 + 0,059/n * \lg C^{n+}$$

Безпосереднє вимірювання електродних потенціалів неможливо, але можливо вимірювати різницю потенціалів між двома електродами.

Для розрахунку ЕРС гальванічних елементів необхідно:

1. Записати схему гальванічного елемента;
2. Розрахувати значення потенціалів обох електродів;
3. Визначити катод і анод, указати напрямок електричного струму;
4. Розрахувати ЕРС елемента.

Приклад: розрахувати ЕРС гальванічного елемента, складеного з цинкової пластини, зануреної у розчин цинк сульфата з концентрацією 10^{-3} моль/дм³ та залізної пластини, зануреної у розчин хлориду заліза з концентрацією 10^{-1} моль/дм³.

1. Схема елемента $(-)Zn / ZnSO_4, 10^{-3} \text{ моль} / \text{дм}^3 // FeSO_4, 10^{-1} \text{ моль} / \text{дм}^3 / Fe(+)$

2. $E(Zn) = E^0 + 0,059 / 2 \lg 10^{-3} = -0,76 + 0,03(-3) = -0,85B$

$$E(Fe) = E^0 + 0,059 / 2 \lg 10^{-1} = -0,44 + 0,03(-1) = -0,47B$$

3. Анод – цинк; $A: Zn^0 - 2e = Zn^{2+}$; катод – залізо, $K: Fe^{2+} + 2e = Fe^0$.

$$4. E_{PC} = E_{кат} - E_{ан} = -0,47B - (-0,85B) = 0,38B$$

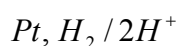
3. Вимірювання електродних потенціалів

Для визначення електродних потенціалів складають гальванічний елемент з стандартного водневого електрода і дослідженого електрода

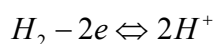
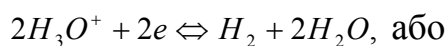
Стандартний водневий електрод.

Водневий електрод – це платинова пластинка, яка покрита губчастою платиною (інертний електрод), і яка насичена газоподібним воднем. Він подається під тиском 101,3 кПа у розчин сульфатної при $a_{H^+} = 1$ моль/дм³, у який занурена платинова пластина.

Схема електрода така:



На електроді відбувається пряма чи зворотна реакції:

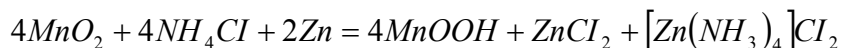
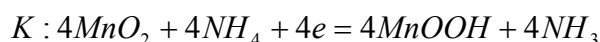
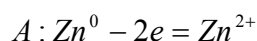


При тиску водню $P=101,3$ кПа, $a_{H^+} = 1$ моль/ дм³ потенціал цього електрода при будь-яких температурах умовно прийнято за нуль і відносно цього електрода визначаються потенціали усіх інших електродів.

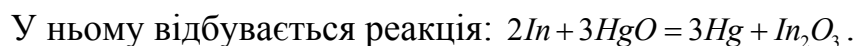
4. Акумулятори, паливні і сухі елементи

В гальванічних елементах хімічна енергія безпосередньо перетворюється на електричну. Їх називають хімічними джерелами струму (ХДС). ХДС класифікують в залежності від конструкції, використання та особливостей їх роботи. Їх поділяють на первинні та вторинні ХДС. Первинні ХДС можна використовувати один раз, до вторинних відносять акумулятори, які можна заряджати і використовувати багато разів. Первинні ХДС у свою чергу класифікують залежно від матеріалу катода і анода, типів ОВР на них, агрегатного стану електроліту (рідкі та згущені (сухі) тощо.).

Розглянемо один із сухих елементів – марганцово – цинковий (скорочено МЦЕ). Він найчастіше використовується у батарейках для ліхтариків та у радіоапаратурі. Елемент складається з цинкового стаканчика – анода, катодом є оксид марганцю у суміші з графітом, у який запресовано графітовий стержень. Електроліт – паста, яка містить хлорид алюмінію, хлорид цинку, хлорид кальцію, воду та борошно (для загущення). ЕРС його дорівнює 1,5-1В. Схема цього елемента та електродні реакції такі:



У наручних годинниках найчастіше використовується ртутно – індієвий елемент. Він має тривалий строк зберігання і невеликі розміри. Анод виробляють зі сплаву вісмуту з індієм, катод – з оксиду ртуті. Електроліт – загущений розчин лугу КОН.

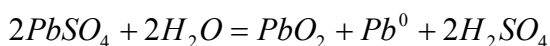
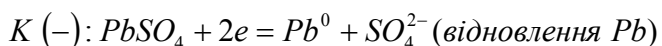
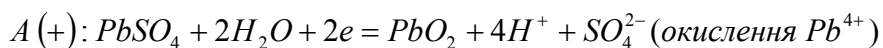


Акумулятори – це оборотні гальванічні елементи, які повинні задовольняти певним умовам. Речовини, з яких виробляють електроди і електроліти слід підбирати так, щоб при електролізі оборотність досягалась як найменшими збитками енергії на побічні процеси. Цим умовам задовольняють кілька електрохімічних систем.

Найпоширеним з акумуляторів є свинцевий або кислотний. Він складається з двох решіток свинцю (електродів), одна з яких після зарядки заповнюється губчастим свинцем (катод), друга – оксидом свинцю (IV) – (анод). До заряджених у вічках решіток розташовують пасту з оксиду свинця (II) і гліцерину (як зв'язуюче). Оксид свинцю реагує з розчином сірчаної кислоти (30 %), в яку занурені електроди, з утворенням нерозчинного сульфату свинцю:

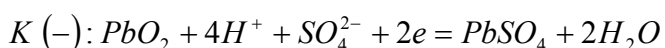
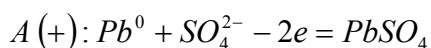
$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O .$$

Акумулятор заряджають, приєднавши його до джерела постійного електричного струму. На електродах відбуваються реакції:



Заряджений акумулятор можна зараз же використовувати за призначенням. Один електрод заряджається позитивно (PbO_2), другий – негативно (Pb). Схема його така: $(-)Pb^0 / 2H^+ / PbO_2(+)$

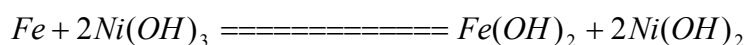
Під час розрядки акумулятора на електродах проходять відповідні оборотні процеси:



Ступінь розрядження акумулятора визначають за зменшенням густоти кислоти, оскільки її концентрація внаслідок утворення $PbSO_4$ зменшується. Після зарядження акумулятор має ЕРС, яка дорівнює 2,001В. якщо при роботі ЕРС зменшується до 1,85В, то акумулятор треба зарядити.

До лужних акумуляторів належать залізно-нікелевий, кадмієво-нікелевий, срібно-цинковий. Електролітом є 20-30% розчин КОН або LiOH. Принцип дії залізно-нікелевого акумулятора можна виразити рівнянням:

розрядження



Зарядження

Схема його така: $(-)Fe / KOH / Ni(OH)_3 (+)$, $ЕРС = 1,36$ В

При порушенні герметичності речовини електродів та електролітів потрапляють у навколишнє середовище, що призводить до його забруднення, тому ці джерела струму є екологічно небезпечні.

Паливні елементи.

Ідея паливного елемента складається у проведенні хімічної реакції окислення різноманітних відновлювачів киснем повітря, озоном, пероксидом водню електрохімічним шляхом. У якості відновників можуть бути водень, вуглець, рідке та газоподібне паливо, водяний газ (суміш водню та СО) гідразин N_2H_4 . Електродами можуть бути залізо та його оксиди, графіт, оксид цинку. Електролітами є розчини лугів, розплави карбонатів, соди, фосфатів церію, танталу торію. Ними просочують різноманітні напівпроникні перегородки з картону, пластмас. На цей час існує декілька промислових варіантів паливних елементів. Вартість їх дуже велика, тому широкого поширення вони поки ще не одержали. Крім того, ряд технічних проблем ще не вирішано. Головні з цих проблем такі:

1. Більшість реакцій згорання йдуть при високих температурах або великому тиску;

2. Не вирішена проблема термоізоляції;

3. При згорянні на електродах накопичуються продукти окислення, які припиняють обмін електродами між електродом та електролітом;

4. Для деяких елементів не вирішена проблема утилізації відходів;

5. Не вирішена проблема каталізаторів, які прискорюють реакцію окислення.

Приклади паливних елементів:

1. Воднево-повітряний $(-)\text{C}, \text{H}_2 / \text{KOH} / \text{O}_2, \text{C}(+); 2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}; EPC = 0,86$.

Елемент працює при нормальних температурах і тиску. Недолік – велика поляризація електродів, просочування їх розчином лугу.

2. Воднево-кисневий $(-)\text{H}_2 / \text{KOH}(30\%) / \text{O}_2(+)$; Елемент працює при 200°C і 28 атм.

3. Елемент на газоподібному паливі

$(-)\text{ZnO} + \text{Ag}, \text{H}_2, \text{CO}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{др.} / \text{розплав } \text{MgO}, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{Li}_2\text{CO}_3 / \text{O}_2, \text{ZnO} + \text{Ag}(+)$

Паливні елементи виробляють постійний струм низької напруги і можуть бути використані у електрохімічній промисловості та у радіотехнічних приладах. Вони є екологічно безпечними пристроями.

Контрольні питання:

1. Гальванічний елемент складається із срібного електрода, зануреного в ІМ розчин (AgNO_3) і стандартного водневого електрода. Напишіть рівняння

електродних процесів та сумарної реакції, яка відбувається при роботі елемента. Чому дорівнює його електрорушійна сила?

2. ЕРС гальванічного елемента, складеного з 2 водневих електродів, дорівнює 0,272 В. Чому дорівнює рН розчину, в який занурено анод, якщо катод занурено в розчин з рН=3 ?

3. Гальванічний елемент складається з стандартного цинкового електрода та хромового електрода, зануреного в розчин, що містить іони (Cr^{3+}). При якій концентрації іонів ЕРС цього елемента буде дорівнювати нулю?

4. Срібло не витискає водень з розбавлених кислот. Чому? Однак, якщо до срібла, зануреного в кислоту, доторкнутися цинковою паличкою, то на сріблі починається бурхливе виділення водню. Поясніть це явище, яка хімічна реакція при цьому відбувається?

Обчисліть потенціал срібного електрода в насиченому розчині AgBr ($D_P = 6 \cdot 10^{-13}$), який містить, крім того, 0,1 моль/л калій броміду.

.ЕРС якого із наступних гальванічних елементів має найбільше значення за однакової концентрації розчинів:

а) $\text{Mg}/\text{MgSO}_4//\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}$;

б) $\text{Zn}/\text{ZnSO}_4//\text{CuSO}_4/\text{Cu}$;

в) $\text{Mg}/\text{MgSO}_4//\text{ZnSO}_4/\text{Zn}$;

г) $\text{Fe}/\text{FeSO}_4//\text{CuSO}_4/\text{Cu}$;

д) $\text{Ni}/\text{NiSO}_4//\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{Ag}$.

Лекція №9

Загальні властивості металів

План лекції

1. Загальна характеристика металів
2. Фізичні та хімічні властивості металів
3. Методи добування металів з руд

1.Загальна характеристика металів

До металів належать s – елементи (лужні і лужно - земельні метали), усі d – і f - елементи, p – елементи підгрупи бору (крім бору), олово, свинець а також деякі інші прості речовини, які виявляють металічні властивості.

Незважаючи на те, що поділ елементів на метали і неметали є умовним, можна стверджувати, що більшість елементів ($\approx 75\%$) періодичної системи Д.І. Менделєєва – метали.

1. Поширеність металів і їхніх сполук у природі різна. Масові кларки деяких з них дорівнюють кільком відсоткам: алюмінію – 8,8 %, заліза – 5,1%, кальцію – 3,6%, натрію – 2,6%. До найпоширеніших елементів земної кори належить калій, магній і Титан. Отже, поширеними є метали з порівняно малими атомними масами.

Групу рідкісних металів, включаючи і розсіяні, становлять близько 40 металів: Li, Rb, Cs (цезій), Be, Ga (галій), In (індій), метали підгрупи скандію (Sc), лантаноїди, торій, уран та інші.

У природі більшість металів знаходиться у вигляді малорозчинних у воді і стійких проти дії повітря сполук. Серед них поширеними є оксигенвмісні сполуки. У вигляді вільних або гідратованих оксидів трапляються оксиди – магнітний залізняк (магнетит) Fe_3O_4 , гематит Fe_2O_3 , лимоніт $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, піролізіт $MnO_2 \cdot H_2O$, боксит $Al_2O_3 \cdot xH_2O$, корунд Al_2O_3 , каситерит SnO_2 , рутіл TiO_2 , уранова смоляна руда U_3O_8 та інші. У вигляді подвійних оксидів, які можна розглядати як солі відповідних кислот, трапляються хромистий залізняк $FeO \cdot Cr_2O_3$ ($Fe (CrO_2)_2$), ільменіт $FeO \cdot TiO_2$ ($FeTiO_3$), шпінель $MgO \cdot Al_2O_3$ ($Mg (AlO_2)_2$).

Погано розчинними у воді та стійкими проти дії навколишнього середовища, а тому досить поширеними є сульфіди металів. Метали можуть траплятись у вигляді як індивідуальних, так і змішаних подвійних сульфідів або разом з арсенідами металів. Деякі з них: мідний блиск Cu_2S , цинкова обманка ZnS ,

гринокіт CdS , кіновар HgS , пірит FeS_2 , арсенопірит FeAsS , мідний колчедан $\text{CuS} \cdot \text{FeS}$ тощо.

Поширеними є також солі деяких металів, наприклад кальцит CaCO_3 , стронціаніт SrCO_3 , доломіт $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$; гіпс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, важкий шпат BaSO_4 , плаковий шпат або флюорит CaF_2 , сільвініт $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$, кам'яна сіль NaCl .

Крім ртуті, усі метали за звичайних умов – це тверді кристалічні речовини, серед яких найтвердішим є хром (його твердість дорівнює 9/10 твердості алмазу), найм'якшим - цезій. Температури плавлення і кипіння коливаються у широких межах. Так, найнижчу температуру плавлення має ртуть ($-33,9^\circ\text{C}$), а найвищу вольфрам (320°C).

Густина металів також змінюється у широких межах: найлегшим є літій ($0,53 \text{ г/см}^3$), а найважчим – осмій ($22,5 \text{ г/см}^3$).

За густиною метали умовно поділяють на легкі і важкі. Перші мають густину близько 6 г/см^3 . Це лужні і лужно – земельні метали, берилій, магній, алюміній, титан тощо. Важкі метали мають густину більшу, ніж 6 г/см^3 , серед них найважчими є осмій, іридій, платина, реній та вольфрам.

У компактному стані всі метали непрозорі і мають специфічний блиск. Вони відбивають світлове проміння (особливо інтенсивно такі метали, як срібло, паладій, іридій) і радіохвилі, що застосовуються у радіолокаційних установках. Подрібнені метали втрачають свій блиск, за винятком магнію і алюмінію. Так відновлені до металів із розчинів своїх сполук срібло, паладій, платина мають чорне забарвлення.

2. Фізичні та хімічні властивості металів

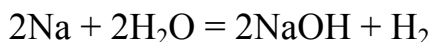
Для металів характерні порівняно високі електро – і теплопровідність. Більшість з них мають значну пластичність і тому легко витягуються у дріт і штампується. Ці властивості металів зумовлені особливостями металічного зв'язку. Висока електро – і теплопровідність металів пояснюється наявністю у них незаповненої електронами зони провідності, їхня пластичність – ненасиченістю і ненапрявленістю металічного зв'язку. Якщо механічні навантаження на кристал з атомною структурою можуть спричинити розрив ковалентного зв'язку між атомами то у випадку металів такі навантаження призводять лише до зміщення одного шару відносно іншого, оскільки навантаження призводять лише до зміщення одного шару металу відносно іншого, оскільки при цьому водночас відбувається перерозподіл електронного газу і каркас кристала лишається в електронному оточенні.

З особливостями металічного зв'язку пов'язані такі важливі для техніки характеристики металів, як низькі потенціали іонізації і мала робота виходу електрона, тобто найменша затрата енергії (в Дж), необхідна для виходу електрона з металу у вакуум, вона менша за перший потенціал іонізації. Так, для натрію $I = 8,23 \cdot 10^{-19}$ Дж (або 2,71 В), а $A = 3,65 \cdot 10^{-19}$ Дж. Тому з поверхні лужних металів електрони відриваються уже при освітленні їх видимим промінням.

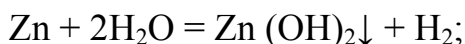
Для металів властиве утворення сполук, в яких вони мають позитивний ступінь окиснення. Здатність віддавати електрони і утворювати позитивно заряджені елементарні іони зумовлена електронною будовою атомів металів. Усі метали на останньому енергетичному рівні мають переважно один або два електрони. Порівняно невеликі потенціали іонізації металів зумовлюють те, що у хімічних перетвореннях вільні метали є лише відновниками. Негативний ступінь окиснення для металів не характерний.

Як відновники метали окиснюються різними хімічними реагентами: воднем, кислотами, елементами окисниками (наприклад, киснем, галогенами тощо).

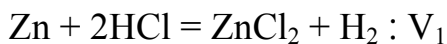
Вода діє лише на активні метали – лужні, лужно – земельні та деякі інші. При цьому окисником є іони водню, які приймають електрони металів, утворюючи просту речовину – водень.



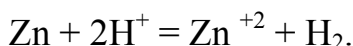
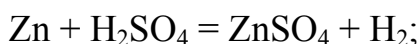
Іони водню води є окисниками і відносно таких металів, як цинк і алюміній, якщо їхня поверхня не вкрита оксидною плівкою. Якщо розчинити плівку амфотерного гідроксиду у розчині лугу, то метал знову починає взаємодіяти з водою:



Взаємодія металів з безоксигенними кислотами також є окисненням металу іонами водню кислоти. При цьому швидкість окиснення металу, тобто швидкість реакції цієї взаємодії залежить від сили кислоти. Тому, наприклад, цинк реагуватиме з соляною кислотою краще, ніж з ацетатною, яка є слабким електролітом.



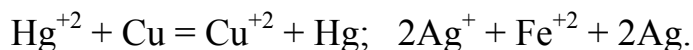
У оксигенвмісних кислот окисниками можуть бути як катіони водню, так і аніони кислот або молекули кислот. Так, при взаємодії металів з розбавленою сульфатною кислотою окисником є іон водню кислоти:



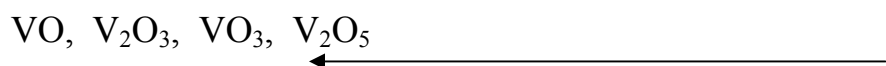
У концентрованій сульфатній кислоті окисником є сірка, що має ступінь окиснення +6: $4\text{Zn} + 5\text{H}_2\text{SO}_4 = 4\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$;

Окисниками відносно багатьох металів можуть бути іони малоактивних металів, які здатні знижувати свій ступінь окиснення і навіть відновлюватися до

вільних металів. Зокрема, значну окиснювальну здатність виявляють іони Cu^{+2} , Hg^{+2} , Ag^{+1} , Au^{+} , Au^{+3} тощо. Наприклад:



Кислотна функція кисневих сполук металів, для яких характерна валентність, зростає із збільшенням ступеня металу в його оксидах. Так, для оксидів ванадію VO , V_2O_3 , VO_3 , V_2O_5 маємо: зростання кислотних властивостей



та зростання основних властивостей

Властивості металів характеризують рядом напруг металів.

Всі стандартні потенціали зведені у таблиці, а самі метали утворюють так званий ряд активності металів (або ряд напруг металів). Природно, що у цьому ряду присутній водень, тому що відносно його потенціалу визначаються усі інші потенціали.

K, Ca, Mg, Al

Zn, Fe, Ni, Sn, Pb, H₂

Cu, Hg, Ag

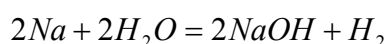
Au, Pt

Дуже активні
неактивні(благородні)

активні

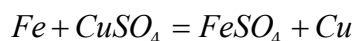
мало активні

1. Чим ближче стоїть метал до початку ряду, тим легше він окиснюється і важче відновлюється. Всі дуже активні метали сильні відновники – реагують навіть з водою:

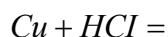
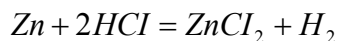


Магній досить повільно реагує з водою, алюміній не реагує внаслідок наявності на його поверхні інертної оксидної плівки.

2. Кожний метал ряду відновлює менш активний метал з розчинів його солей:



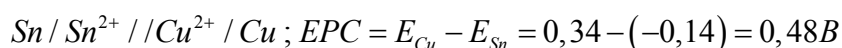
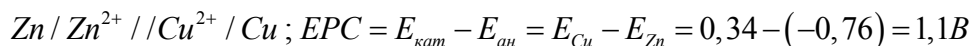
3. Всі метали, що розташовані у ряду до водню окиснюються іоном водню в кислотах, малоактивні і благородні – не окиснюються:



Малоактивні окислюються кислотами-окисниками – сірчаною концентрованою та азотною будь-якої концентрації. Деякі благородні – сумішшю азотної та соляної кислоти(1:3) – царською водою (Au).



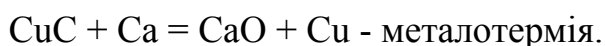
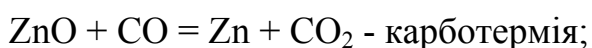
4. Чим більше відстань між положеннями металів у ряду, тим більше буде ЕРС гальванічного елемента, який складається з електродів цих металів.



3. Методи добування металів з руд

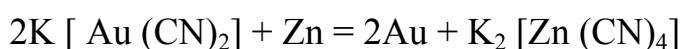
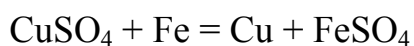
Оскільки один і той самий метал може входити до складу різних хімічних сполук, мінералів або руд, то і добувають метали різними методами. Основними методами добування металів є пірометалургія, електрометалургія, гідрометалургія.

Пірометалургія – метод добування металів відновленням їхніх сполук вуглецем (коксом, деревним вугіллям) або активнішими за добутий метал речовинами при високих температурах. Карботермічний метод (відновлення коксом) широко застосовують у виробництві чавуну, для добування олова, свинцю тощо. Процес відновлення металів більш активними металами називають металотермією. Для цього використовують алюміній, магній, кальцій, натрій та інші метали. Коли відновником є алюміній, то цей метод добування металів називається алюмотермією. Як відновник алюміній використовують для добування ванадію, марганцю та інших металів: $t \ 3000^{\circ}\text{C}$;



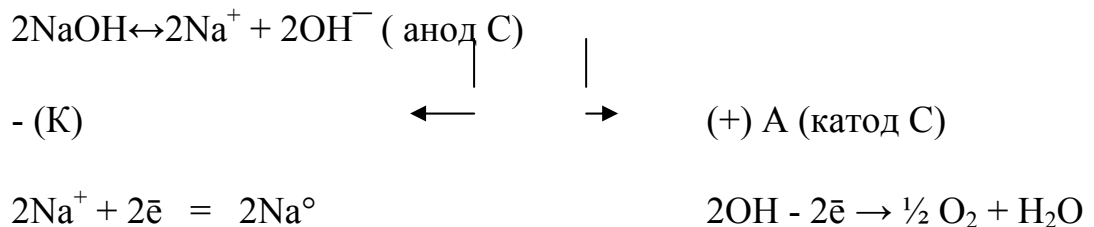
Лужні і лужноземельні метали застосовують для добування титану, цирконію, ніобію, танталу, урану, рідкісноземельних та деяких інших металів:
 $\text{ZrCl}_4 + 2\text{Mg} = 2\text{MgCl}_2 + \text{Zr};$

Гідрометалургія – метод добування металів витісненням металів з розчинів їх солей більш активними металами. Метод витіснення використовують для добування міді, золота.

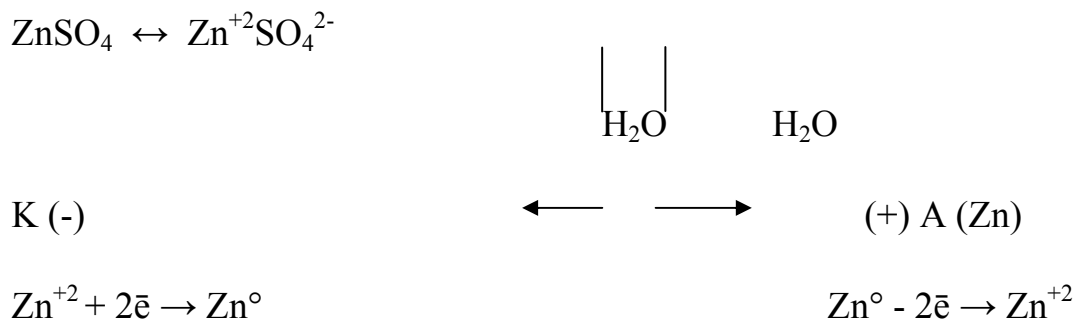


Електрометалургія – метод добування металів електролізом розплавлених солей або інших сполук. За цим методом добувають лужні і лужно – земельні метали, берилій і багато інших.

розплав



Електролізом водних розчинів солей дістають мідь, цинк, кадмій, марганець тощо.



Контрольні питання:

1. Францій є найактивніший метал періодичної системи Д.І. Менделєєва. Чому ж в ряду активності металів найбільш сильними відновними властивостями володіє літій? Поясніть цю розбіжність.

2. Що називають рудами? Що називають алюмотермією? Що являє собою терміт? Складіть електронні та молекулярні рівняння реакції, на якій засновано використання терміту.

3. Чим обумовлені високі відновні властивості металів? Складіть електронні та молекулярні рівняння реакцій, що відображають ці властивості на прикладі калію.

4. Обчисліть потенціал срібного електрода в насиченому розчині AgBr ($D_P=6 \cdot 10^{-13}$), який містить, крім того, 0,1 моль/л калій броміду.

Лекція №10

Електроліз. Застосування електролізу в промисловості

План лекції

- 1 Катодні процеси при електролізі.
2. Анодні процеси при електролізі.

3. Закони Фарадея.

1. Катодні процеси при електролізі

Електроліз - це окисно – відновний процес, що відбувається на електродах, під час проходження крізь розчин або розплав електроліта постійного електричного струму. Він супроводжується перетворенням електричної енергії у хімічну. При електролізі відбуваються реакції, які є зворотними відносно реакцій, що відбуваються під час роботи гальванічних елементів.

Якщо занурені у розчин електроліта електроди приєднати до джерела постійного електричного струму, то рух іонів стає напрямленим. При цьому катіони рухаються до катода, а аніони - до анода. На катоді відновлюються катіони або молекули, а на аноді - окиснюються молекули або аніони.

Розглядаючи електроліз водних розчинів, не можна не враховувати що крім іонів електроліту, в усякому водному розчині є ще іони, які є продуктами дисоціації води (H^+ і OH^-), а також молекули води, які можуть зазнавати електрохімічне окиснення або відновлення.

Які саме процеси відбуватимуться біля електродів під час електролізу, насамперед залежатиме від співвідношення електродних потенціалів відповідних електрохімічних систем. З кількох можливих процесів відбуватиметься той, здійснення якого пов'язано з мінімальною затратою енергії. Це означає, що на катоді відновлюватимуться окислені форми електрохімічних систем, які мають найбільший електрохімічний потенціал, а на аноді окиснюватимуться відновлені форми систем з найменшим електрохімічним потенціалом.

Розглядаючи катодні процеси, що відбуваються під час електролізу водних розчинів, треба враховувати величину потенціала процесу відновлення іонів водню. Цей потенціал залежить від концентрації іонів водню ($E_{\text{H}_2/2\text{H}^+} = -0,059 \text{ рН}$) і у випадку нейтральних розчинів ($\text{рН} = 7$ має значення $E = -0,059 \cdot 7 = -$

0,413 В). Тому, коли катіоном електроліта є метал, E якого значно позитивніший ніж $-0,41$ В, то з нейтрального розчину такого електроліта на катоді виділятиметься метал. Такі метали, розміщені в ряду напруг поблизу водню (від n) і після нього. Навпаки, якщо катіоном електроліта є метал, який має E значно більш негативний, ніж $-0,41$ В, метал не відновлюється, а почне виділятися водень. До таких металів належать метали ряду напруг - приблизно до титану. Нарешті, якщо потенціал металу близький до величини $-0,41$ В (метали середньої частини ряду - Zn, Cr, Fe, Cd, Ni), то залежно від концентрації розчину і умов електролізу може відбуватися відновлення металу і виділення водню одночасно.

Електрохімічне виділення водню з кислих розчинів відбувається внаслідок розрядження іонів водню: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{H}^\circ \rightarrow \text{H}_2$.

У випадку ж нейтральних або лужних середовищ воно є результатом електрохімічного відновлення води: $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$.

Отже, характер катодного процесу під час електролізу водних розчинів визначається насамперед положенням відповідного металу в ряду напруг.

2. Анодні процеси при електролізі

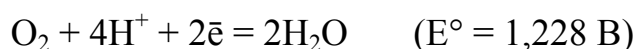
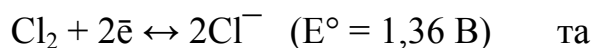
Розглядаючи анодні процеси, слід мати на увазі, що матеріал аноду під час електролізу може окислюватися. Такий анод називають активним. Інертним називають анод, матеріал якого не зазнає окиснення під час електролізу. Для таких анодів найчастіше застосовують графіт, вугілля, платину.

На інертному аноді під час електролізу водних розчинів лугів, оксигеновмісних кислот та їхніх солей, а також фтористоводневої кислоти і фторидів відбувається електрохімічне окиснення води з виділенням кисню. Залежно від рН розчину цей процес відбувається по-різному і його можна записати різними рівняннями. У лужному середовищі рівняння має вигляд:



У розглянутих випадках електрохімічне окиснення води є енергетично найвигіднішим процесом. Оксигенвмісні аніони або не здатні окиснюватися, або вони окиснюються при дуже високих, потенціалах. Наприклад, стандартний потенціал окиснення іона SO_4^{2-} : $2\text{SO}_4^{2-} = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e}$ дорівнює 2,010 В, що значно перевищує стандартний потенціал окиснення води (1,228 В). Стандартний потенціал окиснення іона F^- має ще більше значення (2,87 В).

Під час електролізу водних розчинів безкисневих кислот і їхніх солей (крім HF і фторидів) біля анода з розряджаються аніони. Зокрема, при електролізі розчинів HI , HCl , HBr та їхніх солей біля анода виділяються галогени. Зазначено, що виділення хлору під час електролізу HCl^- та її солей суперечать взаємному положенню систем:

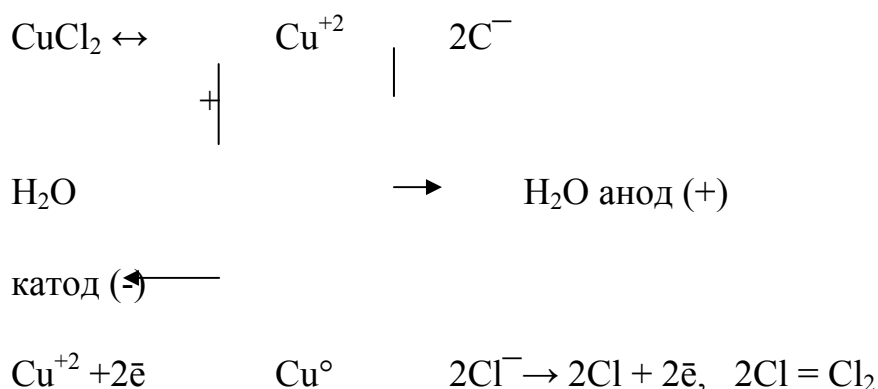


Ця аномалія пов'язана із значною перенапругою процесу виділення кисню, що значно зміщує потенціал. (Евид. $\text{O}_2 > 1,39 \text{ В}$).

У випадку **активного** аноду число конкуруючих окиснювальних процесів зростає до трьох: електрохімічне окиснення води з виділенням кисню, розрядження аніона і електрохімічне окиснення металу анода (так зване анодне окиснення металу). З цих можливих процесів відбувається той, який енергетично найвигідніший. Якщо метал анода розміщений в ряду стандартних потенціалів раніше від обох інших електрохімічних систем, то спостерігається анодне розчинення металу, інакше матиме місце виділення кисню або розрядження аніона. Розглянемо декілька типових випадків електролізу водних розчинів.

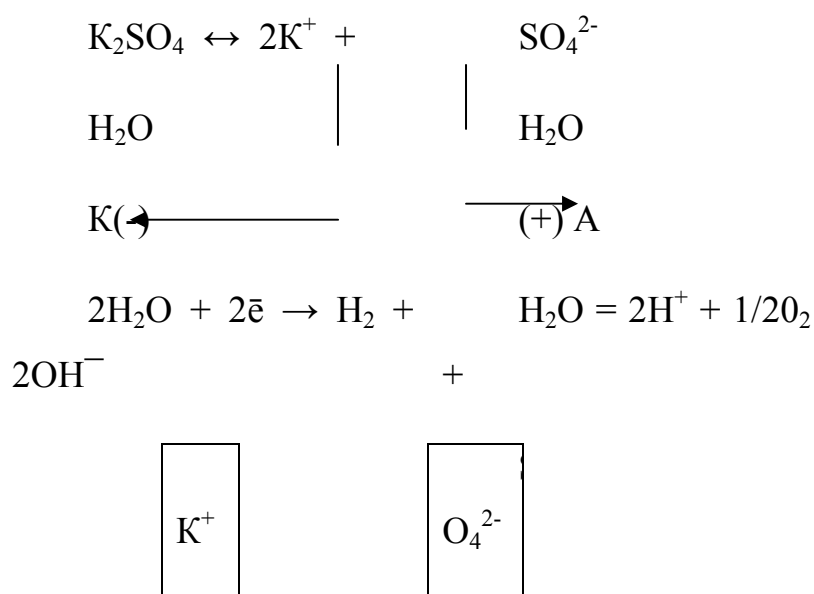
Електроліз розчину CuCl_2 з інертним анодом. Мідь у ряду напруг розміщена після водню, тому біля катода відбуватиметься розрядження іонів Cu^{+2} і виділення металічної міді. Біля анода розряджатимуться хлорид - іони.

Схема електролізу розчину хлориду міді (II)



Електроліз розчину K_2SO_4 з інертним анодом. Оскільки калій у ряду напруг розміщений значно раніше від водню, то біля катода відбувається виділення водню і нагромадження іонів OH^- . Біля анода виділятиметься кисень і нагромаджуватимуться іони H^+ . В той же час у катодний простір надходитимуть іони K^+ , а в анодний - іони SO_4^{2-} . Отже, розчин в усіх його частинах залишатиметься електронейтральним. Але в катодному просторі нагромаджуватиметься луг, а в анодному - кислота.

Схема електролізу розчину K_2SO_4 :

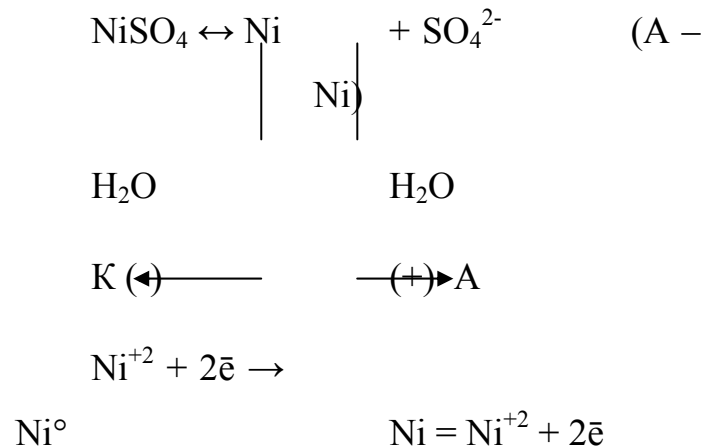


Взагалі, електроліз розчинів солей активних металів, які містять складні аніони оксигенвмісних кислот (PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , ClO_4^- тощо), супроводжується

відновленням на катоді іонів водню, а на аноді - окисненням іонів гідроксиду, води.

Електроліз розчину NiSO_4 з нікелевим анодом. Стандартний потенціал нікелю (- 0,25 В) трохи більший, ніж - 0,41 В, тому під час електролізу нейтрального розчину Ni SO_4 на катоді в основному розряджатимуться іони Ni^{+2} і виділятиметься метал. На аноді відбувається процес - окиснення металу, бо потенціал нікелю значно менший за потенціал окиснення води (1,28 В), а тим більше за потенціал окиснення іона SO_4^{2-} . Отже, в цьому випадку електроліз зводиться до розчинення металу анода і виділення його на катоді.

Схема електролізу розчину сульф. нікелю:



3. Закони Фарадея

Кількісні закони електролізу.

Проходження електричного струму через електрохімічні системи зумовлює перебіг у них хімічних реакцій. Тому має існувати залежність між кількістю пропущеної електрики і кількістю речовини, що утворилася. Ці залежності були відкриті в 1833—1836 рр. М. Фарадеєм, їх можна звести до двох основних законів.

Перший закон Фарадея:

маса речовини, що утворилася внаслідок електролізу, прямо пропорційна кількості пропущеного крізь систему електричного струму:

$$m = \kappa_e It,$$

де m — маса речовини, що виділилася на електроді; It — кількість електрики (дорівнює добутку сили струму I на час t); κ_e — коефіцієнт пропорційності, який називають електрохімічним еквівалентом. Якщо $It = 1$ Кл або $1 \text{ А} \cdot \text{с}$, то $m = \kappa_e$. Отже, **електрохімічний еквівалент** — це маса речовини, яка виділяється внаслідок проходження 1 Кл електрики, його розмірність — г/Кл, або г/(А*с).

Таким чином, маса перетвореної речовини на електроді прямо пропорційна добутку еквівалента і електричному струму і обернено пропорційна числу Фарадея.

Майкл Фарадей (1791-1867) — видатний англійський фізик і хімік, один із засновників кількісної електрохімії. Вперше одержав (1824) у рідкому стані хлор, сірководень, діоксид вуглецю, аміак і діоксид азоту. Добув у рідкому стані також арсин, фосфін, йодоводень, бромоводень та етилен. Синтезував (1826) сульфокислоти нафталіну та 15 їх солей. Відкрив бензол та ізобутилен (1825), започаткував вивчення натурального каучуку (1826), одним із перших почав досліджувати каталітичні реакції. Відкрив (1833-1836) кількісні закони електролізу. Працював над поліпшенням якості оптичного скла. Запропонував важке свинцеве скло, за допомогою якого відкрив явище магнітного обертання площини поляризації.

Вагомим є його внесок у розвиток фізики (створення вчення про електромагнітне поле, запровадження поняття про діелектричну проникність тощо).

Другий закон Фарадея:

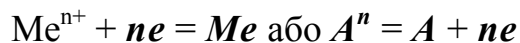
маси різних речовин, які утворюються внаслідок пропускання однієї й тієї самої кількості електричного струму, відносяться між собою, як еквівалентні маси цих речовин:

$$m_1 = E_T(1)$$

$$m_2 = E_T(2)$$

Ці закони є вираженням того факту, що електричний струм у металах є потоком електронів. Тому кількість пропущеного електричного струму можна передати числом пропущених електронів, а число електронів визначає кількість речовини, що утворилася внаслідок реакції на електроді.

Обидва закони пов'язані між собою, їх можна пояснити з позицій атомно-молекулярного вчення. Справді, якщо для виділення на електроді одного атома за реакцією



потрібно n електронів, то зі збільшенням числа електронів пропорційно зросте число утворених на електродах атомів (перший закон Фарадея).

Для виділення 1 моль атомів ($6,022 \cdot 10^{23}$ атомів) потрібно

$6,022 \cdot 10^{23}$ електронів. Тоді $6,022 \cdot 10^{23}$ електронів мають виділити $1/n$ моль речовини, тобто 1 моль її еквівалентів. М. Фарадей експериментально визначив, що для утворення 1 моль еквівалентів будь-якої речовини потрібно 96 485 Кл електрики. Отже, 96 485 Кл електричного струму відповідає сумарному заряду

$6,22 \cdot 10^{23}$ електронів. Це можна довести прямим обчисленням:

$$F = N_A e = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль} \cdot 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл} = 96\,485 \text{ Кл/моль},$$

де N_A — число Авогадро; e — абсолютний заряд електрона.

У цьому полягає фізичний зміст числа Фарадея F .

Оскільки для виділення 1 моль еквівалентів речовини крізь електрохімічну систему потрібно пропустити 96 485 Кл електрики, то електрохімічний еквівалент

дорівнює відношенню молярної маси еквівалентів речовини $M(1/n)(X)$ до числа Фарадея:

$$F_{екв} = \frac{M(1/n)(X)}{F}$$

F

Мінімальна різниця потенціалів, яку треба створити, щоб електроліз відбувався, називають напругою розкладання E_p , а різниця між напругою розкладання і ЕРС утвореного гальванічного елемента називають перенапругою h , тобто

$$h = E_p - (ЕРС)$$

$$ЕРС \text{ під час електролізу: } ЕРС = E_a^\circ - E_k^\circ$$

Перенапруга - це гальмування певної стадії електрохімічного процесу і її величина залежить від різних факторів: матеріал електрода, концентрації електроліта тощо.

Процес електролізу має широке практичне застосування; зокрема для добування металів високого ступеня чистоти і нанесення захисного покриття на інші метали. Процес електрохімічного нанесення шару одного металу на поверхню іншого називають гальваностегією. Гальваностегією використовують для нікелювання, хромування, лудіння, сріблення металевих виробів, деталей та різних предметів, щоб захистити їх від корозії, а також для надання їм зовнішнього вигляду.

Контрольні питання:

1. В чому різниця процесів електролізу розплавленого кальцій хлориду і електролізу його водного розчину? Які речовини і в якій кількості виділяються біля електродів, якщо через розчин кальцій хлориду пропустити струм силою 2А протягом 2 години 10 хвилин?

2. Які процеси відбуваються на електродах при електролізі розчину аргентум нітрату:

а) якщо анод срібний;

б) якщо анод вугільний;

Складіть електронні рівняння процесів, що відбуваються на електродах.

3. При електролізі водного розчину солі двовалентного металу струмом силою 1 А на катоді виділилося 2,219 г металу. Визначте цей метал.

4. Визначте тривалість електролізу, якщо через розчин лугу пропустили струм силою 3 А, при цьому виділяються 1,12 л кисню (н.у.). Складіть електронні рівняння процесів, що відбуваються на електродах.

Лекція № 11

Корозія металів, захист металів від корозії

План лекції

1. Хімічна корозія

2.Електрохімічна корозія

3.Методи захисту металів від корозії

1.Хімічна корозія

Корозія металів є довільне руйнування металів внаслідок їх взаємодії з навколишнім середовищем. Корозія полягає в окисненні металів з утворенням оксидів, гідроксидів або солей. Отже, корозія металів представляє собою гетерогенний окисно - відновний процес, який відбувається на поверхні поділу метал-газ або метал - розчин.

Корозія завдає дуже великої шкоди народному господарству. Вона знищує близько 10 % всього виплавленого (кожен рік) металу, що становить десятки мільйонів тонн. Ще більших збитків зазнає народне господарство від корозії готових виробів, які значно дорожчі, та простоїв автоматичних ліній та систем виведених з робочого стану внаслідок корозійних порушень. Щорічно збитки від корозії оцінюють у 3 - 4 млрд. гривень. Це тільки так звані "прямі" втрати. "Непрямі", які включають і забруднення довкілля від корозії навіть приблизно підрахувати неможливо. Тому боротьба з корозією є одним з найважливіших завдань, особливо в індустріально розвинутих країнах. Для того щоб активно боротися з корозією, треба знати механізм окисно-відновних перетворень, що відбуваються при корозії металів або сплавів. За механізмом розрізняють хімічну, електрохімічну та біохімічну корозію.

Хімічна корозія - це корозія у газах та неелектролітах. Газова корозія відбувається внаслідок дії на метал окремих газів (наприклад, кисню, хлору, галогенів) або суміші газів (кисню і оксиду Сульфуру (IV), кисню і сірководню тощо). Хімічна корозія супроводжується переходом електронів від металу, але при цьому в системі не виникає електричний струм. Найчастіше хімічна корозія відбувається при високих температурах ($t^0 > 500^{\circ}\text{C}$), наприклад, корозія двигунів внутрішніх згорання, деталей турбін, ракетних двигунів тощо.

Швидкість хімічної корозії залежить від температури, природи навколишнього середовища і активності металу. З підвищенням температури, як правило, інтенсивність корозії зростає. Це зумовлено збільшенням швидкості дифузії, зокрема кисню і металу крізь оксидну плівку на поверхні металу, і утворенням тріщин, крізь які кисень проникає в метал і окиснює його.

Оксидні плівки у багатьох випадках захищають метал від подальшої корозії, але зустрічаються випадки, коли то плівка не захищає метал.

$$\text{Рівнянням захисних плівок є вираз } 2,5 > \frac{V_{\text{оксид}}}{V_{\text{мет.}}} > 1$$

Так, поверхня алюмінію, хрому титану, цинку вкрита тонкою, але міцною плівкою їхніх оксидів, що перешкоджає корозії цих металів. Стійкі проти корозії захисні плівки можна добувати штучно, наприклад, дією на метал концентрованої нітратної кислоти або плівки нітридів (MeхNy).

Інтенсивність корозії металів зростає, якщо повітря містить значні кількості сірководню, оксиду сірки (IV), галогеноводню та ін. Тоді на поверхні металу утворюються різні солі, які за наявності води значно прискорюють корозію металів, як наслідок зміни хімічного механізму на електрохімічний.

2.Електрохімічна корозія

Внаслідок електрохімічної корозії виникає електричний струм. Це пояснюється тим, що кожний метал містить домішки інших металів або неметалів, і практично завжди поверхня металу вкрита розчином електроліта. За рахунок цього утворюється гальванічний елемент, анодом якого є більш активний метал, що окиснюється; на катоді відбувається відновлення окисника(при корозії окисник називають деполаризатором).

Схематично процес корозії можна представити таким чином:



в) К : $D + n\bar{e} \rightarrow [Dn\bar{e}]$ деполаризатор

У кислих середовищах на катоді відбуваються процеси:

К : $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$; рН < 3 або

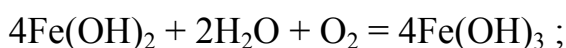
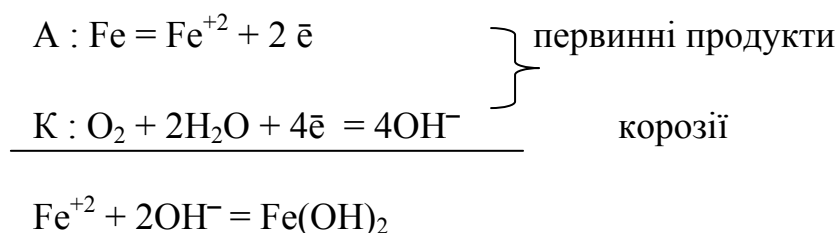
$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow + 2H_2 + 2O^-$; рН = 4 : 6

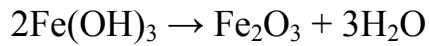
Виділення водню на катоді називають водневою деполаризацією. У нейтральних і лужних середовищах спостерігається - киснева деполаризація

К: $2H_2O + O_2 + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-$.

Розчини електролітів утворюються навіть при розчиненні газоподібних речовин навколишнього середовища (CO_2 , SO_2 , H_2S тощо) у конденсованій на поверхні металів воді. Отже, електрохімічна корозія зумовлена утворенням на поверхні металу величезною кількістю гальванічних мікроелементів (гальванопар, в яких роль електродів виконують метал і його домішки, а електроліта – розчини кислот, солей, що утворюються на поверхні металу. Чим далі один від одного розташовані метали і домішка у ряду напруг, тим більша ЕРС гальванічного елемента і тим інтенсивніше кородує метал.

За умовами перебігу виділяють ґрунтову, атмосферну, морську корозію та корозію під дією блукаючих струмів. Корозія чавуну і сталі також пояснюється утворенням і роботою гальванічного елемента у вологому повітрі (атмосферна, морська корозія). Залізо, віддаючи електрони менш активному металу або вуглецю - окиснюється, кисень повітря (або розчинений у морській воді), приймаючи електрони, відновлюється і разом з водою утворює іони гідроксиду. Схему корозії заліза можна подати рівняннями:





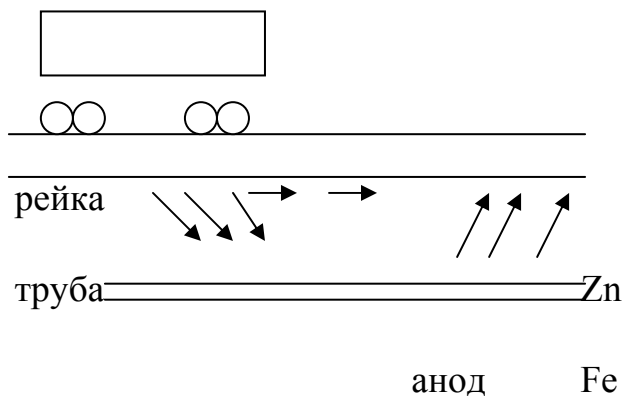
Надчисті метали, що практично не мають домішок, також можуть кородувати, що зумовлено наявністю на поверхні металів різних за електрохімічною активністю ділянок, дефектів у кристалах металу, різних за розміром кристалів тощо. Тому якісна механічна обробка металів запобігає передчасній корозії металів.

При наявності деяких речовин, що руйнують захисну плівку, корозія відбувається особливо енергійно. Речовини, які прискорюють корозію металів називається **активаторами або стимуляторами корозії**. До них належать хлорид-іон розчинений у воді кисень та інш.

Корозія у ґрунті газо-водо- і нафтопроводів та деталей будівельних споруд зумовлена наявністю у ґрунті кислот і інших агресивних речовин, а також кисню і води, інтенсивність такої корозії залежить від вологості ґрунту, вмісту в ньому кисню та інших факторів. Так, металеві вироби кородують дуже швидко, якщо вміст води у ґрунті досягає 20 - 25 %. Якщо вологість ґрунту незначна або значно більша, ніж 30%, то корозія уповільнюється. В останньому випадку це пояснюється зменшенням у ґрунті вмісту кисню, оскільки пори ґрунту заповнюються водою.

Корозія підземних металевих конструкцій під дією блукаючих струмів (електрокорозія) пов'язана з тим, що ділянки конструкцій, де входить струм, є катодом, а місце виходу - анодом.





За видами руйнування (типами корозійних процесів) розрізняють суцільну і місцеву корозію. Місцева корозія об'єднує плямисту, крапкову, пітинг, міжкристалітну, селективну корозії.

3. Захист металів від корозії

Для того, щоб запобігти корозії або усунути корозію металів та сплавів, найчастіше застосовують такі методи захисту: **ізоляція металів від навколишнього середовища та електрохімічні методи захисту металів.**

Ізоляція металів від навколишнього середовища. Цей метод полягає в тому, що на поверхню металів наносять різні покриття, для чого використовують фарби, лаки тощо. Більшість металів і сплавів нестійкі у тих середовищах, де вони використовуються. Деякі метали самі захищають себе від корозії утворенням на поверхні захисних плівок при взаємодії із середовищем.

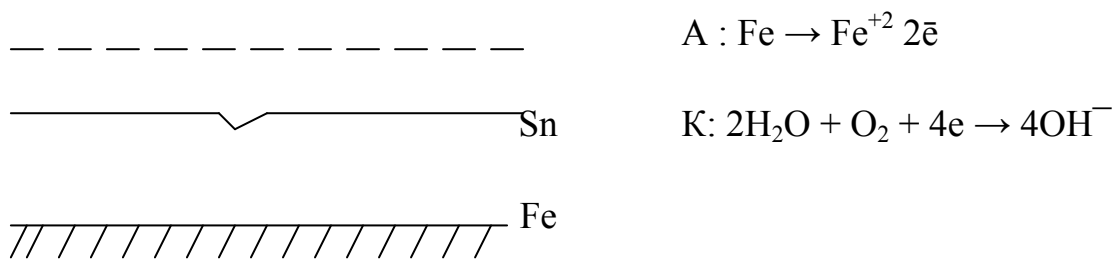
Для лужних і лужноземельних металів оксидні плівки захисних властивостей не мають, і ці метали вважаються корозійно-нестійкими. А на алюмінії і хромі утворюються захисні плівки, тому ці активні метали в атмосферних умовах стійкі до корозії.

За допомогою захисних покриттів можна ізолювати метал від агресивного середовища штучним нанесенням плівки на поверхню металу.

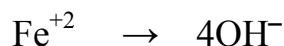
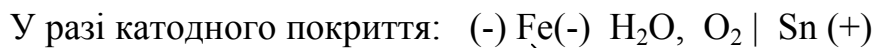
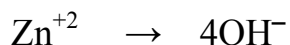
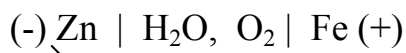
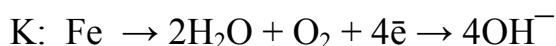
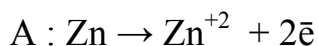
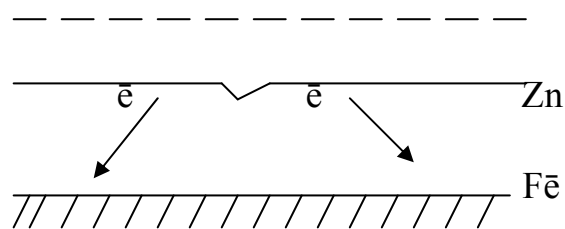
Захисне покриття повинно бути суцільним, непроникним для агресивного середовища, мати високу міцність зчеплення з металом (адгезію), рівномірно розподілятися по всій поверхні, по можливості надавати виробу більш високої твердості, подовжувати час зносу, бути термостійким. Коефіцієнт теплового розширення плівки має бути близьким до коефіцієнта розширення металу.

Захисні покриття можна поділити на три основні групи: металічні, неметалічні, хімічні.

Метал можна ізолювати від навколишнього середовища нанесенням на його поверхню плівки іншого металу. При цьому можуть бути два варіанти **покриття: катодне і анодне**. У першому випадку на поверхню металу наносять шар малоактивного металу (луджене залізо)



При анодному покритті ізолюється менш активний метал, тобто на його поверхню наносять активніший метал (оцинковане залізо), який утворює стійку проти корозії захисну плівку. Дуже важливо, щоб поверхня покриття була суцільною, інакше на місцях тріщин і зломів починається інтенсивна корозія більш активного металу.



Стійкі проти корозії захисні плівки добувають обробкою поверхні металу різними хімічними реагентами. Цей метод захисту називають **пасивацією металу**. Пасиваторами, тобто речовинами, що утворюють захисні плівки, найчастіше є різні окисники: HNO_3 концентрована та її солі, хромати, концентрована H_2SO_4 . При цьому, на поверхні металу утворюються хімічно стійкі оксидні плівки наприклад Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 і інші. Іноді на поверхню металу наносять нерозчинну у воді захисну плівку солі. Так, щоб запобігти корозії застосовують фосфатування сталі, яке полягає в утворенні на її поверхні плівки фосфатів заліза і марганцю. Для фосфатування використовують суміш солей $\text{Mn}(\text{HPO}_4)_2$ і $\text{Fe}(\text{HPO}_4)_2$.

Зміна корозійного середовища. Зменшення швидкості корозії досягають усунення або зниження концентрації агресивних реагентів у навколишньому середовищі, а також введенням речовин, які значно уповільнюють корозію.

Речовини, незначні добавки яких до корозійного середовища різко зменшують корозію металів або сплавів, називають уповільнювачами, або **інгібіторами корозії** (від латинського слова *inhibere* - гальмувати). Інгібітори уповільнюють корозію, не змінюючи при цьому агресивних властивостей середовища. Для інгібіторів полягає в тому, що на поверхні металу вони утворюють захисну плівку, яка ізолює метал від середовища або так змінює електродний потенціал металу, що активність його зменшується.

Як інгібітори використовують різні неорганічні та органічні речовини або їх суміші. До неорганічних інгібіторів належать хромати, нітрати, фосфати та інші. Так, у нейтральному розчині, що містить 0,5 % хромату циклогексиламонію $[C_6H_{11}NH_3]_2Cr$ протягом 420 діб не кородує сталь, мідь, латунь, бронза, і майже не кородує алюміній.

Додавання деяких інгібіторів до розчинів кислот різко уповільнює корозію металу (уротропин). Для інгібіторів кислотної корозії полягає в адсорбції їх молекул на анодних або катодних ділянках, що призводить до зниження інтенсивності, а іноді і до припинення процесів корозії.

Електрохімічні методи захисту від корозії

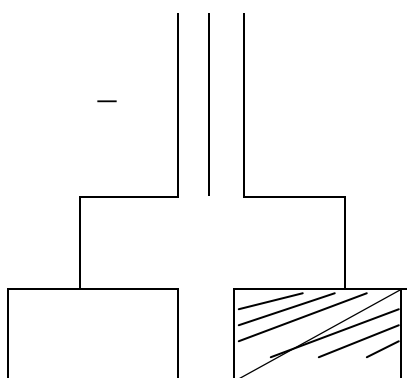
Суть електрохімічних методів захисту металів від корозії полягає в тому, що металеву конструкцію, яку захищають від корозії, використовують як катод або анод. Розрізняють катодний і протекторний метод захисту. Їх застосовують тоді, коли металева конструкція працює в умовах вологого ґрунту або в агресивному водному середовищі (трубопроводи, кораблі, палі морських нафтопромислів).

При **протекторному захисті** штучно створюють гальванічний елемент, в якому катодом є конструкція, яку захищають, а анодом (протектор) - більш активний метал, який контактує з катодом. Так, якщо до корпусу корабля приєднати цинкову пластину, яка є анодом (протектором), то корозія корпусу не відбувається. При цьому розчинятиметься цинковий анод (протектор), оскільки цинк має більш негативний електродний потенціал, ніж залізо.

Матеріалами для протекторів найчастіше є цинк, магній, магнієві та алюмінієвоцинкові сплави.

Катодний захист полягає в приєднанні об'єкту, який захищають (катода), до "мінуса" джерела постійного струму. Анодом можуть бути графіт або залізо (рейка, балка або металевий лом), які поступово кородують, захищаючи від корозії споруду.

Схема катодного захисту від корозії



К – трубопровід

А - брухт

Електрохімічні прийоми захисту дають можливість попередити руйнування підземних комунікацій, трубопроводів, корпусів суден, резервуарів і реакційних апаратів, конденсаторів, холодильних установок тощо.

Іноді катодний захист використовують у комбінації з ізольованими покриттями.

Створення протикорозійних сплавів

Якщо для експлуатації того чи іншого металу немає спеціальних обмежень, використовують так звані леговані сплави. Вони утворюються додаванням до основного металу невеликих домішок карбону, силіцію, міді, хрому, нікелю, молібдену, ванадію та ін.

Сплави, утворені на основі заліза з домішками інших металів, називають легованими сталями.

Залежно від основних властивостей леговані сталі поділяють на три групи: неіржавіючі, жаростійкі й жароміцні.

Неіржавіючою, або корозійно-стійкою називають сталь, що має високу хімічну стійкість в агресивних середовищах. Найбільш поширені з цієї групи хромисті (13—30%Cr), хромонікелеві (до 10—12%Ni), хромонікельмолібденові та інші сталі.

При вмісті хрому в сталі > 25 % системи Fe — C — Cr стійкі до «царської води» і в такому агресивному середовищі як 30 - процентний розчин феруму (III) хлориду.

Неіржавіючі сталі як конструкційні матеріали широко застосовуються у хімічній, нафтопереробній, харчовій промисловості, машинобудуванні тощо.

Для підвищення стійкості хромонікелевих сталей у середовищах-неокисниках як легуючі домішки використовують силіцій, мідь, молібден. Сплав сталі, що містить 30 % хрому, 5% алюмінію і 0,5 % силіцію - стійкий на повітрі до 1300 °С. Висока корозійна стійкість залізокремнистих сталей зумовлена утворенням на їх поверхні захисних плівок SiO_2 (при концентрації силіцію понад 16 %) або плівок з феруму оксидів.

До жаростійких сталей належать сплави, що містять алюміній, хром, силіцій. Такі сталі не утворюють окалини при температурах понад 1000°C. Стійкість таких матеріалів за високих температур пояснюється утворенням на їх поверхні захисних плівок, що складаються з оксидів легуючих елементів (хрому, алюмінію, силіцію).

До жароміцних належать сталі, що містять хром, молібден, ванадій, силіцій, нікель та ін. Вони зберігають свої фізико-механічні властивості при нагріванні до 650°C. З таких сталей виготовляють елементи теплообмінної апаратури, клапани автомобільних, тракторних, поршневих двигунів тощо.

Контрольні питання:

1. Вкажіть, які із зазначених металів Sn, Cr, Cu, Pb можуть утворювати анодне покриття на нікелі. Відповідь поясніть.

2. Які процеси відбуваються при корозії оцинкованого заліза в кислому середовищі? Складіть відповідні рівняння реакції.

3. Наведіть приклади і поясніть суть анодного та катодного захисту металів від корозії. В чому полягає принцип протекторного захисту від корозії?

4. Шар цинку на гальванізованому (оцинкованому) залізі отримав назву анода. Що це значить? Чи чинить мідь таку ж дію на залізні предмети, покриті міддю. Відповідь поясніть, представивши рівняння реакцій.

Лекція №12

Властивості s – елементів

План лекції

1. Елементи головної підгрупи I групи. Загальна характеристика елементів.
2. Елементи головної підгрупи II групи. Загальна характеристика елементів.
3. Твердість природних вод, методи усунення твердості води.

s-елементи - це елементи, в яких останні електрони розташовані на s — підрівні. До них належать елементи 1A і 2A групи.

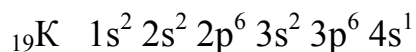
План характеристики елементів групи

1. Будова зовнішнього шару.
2. Характерні ступені окиснення елементів.
3. Типові сполуки.
4. Хімічні властивості елементів.
5. Зміння властивостей елементів в межах груп.
6. Методи добування елементів та їх сполук.
7. Поширення елементів у природі.
8. Біологічна роль елементів та їх сполук.

9. Сільськогосподарське значення елементів та їх сполук.

1. Елементи головної підгрупи I групи. Загальна характеристика елементів

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 луки. На зовнішньому електронному шарі атомів лужних металів розміщуються по одному електрону, у передостанньому електронному шарі атома Літію міститься два електрони, а у решти атомів лужних металів по вісім електронів. Наприклад,



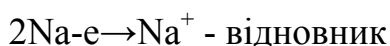
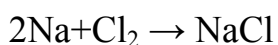
Тому атоми цих елементів легко віддають один електрон, тобто мають низьку енергію іонізації, яка зменшується в підгрупі зверху вниз. Послаблення зв'язку електрона з ядром (зниження енергії іонізації зумовлено зростанням радіусів атомів і екрануванням позитивно зарядженого ядра електронами внутрішніх шарів. Тому лужні метали легко утворюють катіони Me^+ , електронна оболонка яких відповідає оболонці інертних газів.

Всі лужні метали дуже сильні відновники, їх стандартні електродні потенціали E° мають великі від'ємні значення.

Ступені окиснення: +1; типові сполуки мають формули E_2O , ECl , EOH .

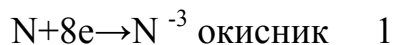
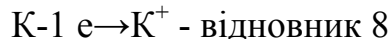
Лужні метали є найбільш активними металами в періодичній системі Д.І. Менделєєва. Відновна активність металів обумовлена низькими значеннями енергії іонізації, (близько 3-5 електрон - вольт).

Лужні метали взаємодіють з металами, навіть з водою і кислотами, виступають в ролі відновників.



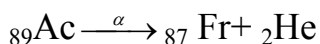
З воднем утворюють гідриди, які мають солеподібний характер. $2\text{Na} + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{NaN}$

З кислотами, залежно від концентрації, утворюють різні продукти. $8\text{K} + 10\text{HNO}_3 \rightarrow 8\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

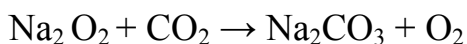


В межах групи із збільшенням заряду ядра відновні властивості посилюються внаслідок віддалення останнього електрону.

Найбільш активний метал в 1А групі є Fr, відкритий під час радіоактивного розпаду актинію.



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.



Гідроксиди лужних металів добре розчинні у воді і називаються лугами. Добувають при взаємодії металів з водою.

В наслідок високої хімічної активності лужні метали в природі вільному вигляді не зустрічаються.

Лужні метали Na і K належать до поширених елементів (їх вміст у земній корі становить по 2,5 %), а решта лужних металів менш поширені: Li - $3,2 \cdot 10^{-3}$, Rb - $1,5 \cdot 10^{-2}$, Cs - $3,7 \cdot 10^{-4}$ %. Li, Rb і Cs вважають рідкісними елементами. Вміст Францію у природі мізерний.

Існує велика кількість мінералів, утворених внаслідок випаровування морської води: NaCl - галіт, або кам'яна сіль; $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – мірабіліт, глауберова сіль тощо. Іноді трапляються поклади кристалогідрату натрій карбонату (соди); $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, бури $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, натрій нітрату, або натрієвої селітри NaNO_3 та інших розчинних у воді сполук Натрію.

Калій входить до складу мінералів сильвіну KCl, сильвініту $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$; карналіту $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, каїніту $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Виявлено також мінерали літію: сподумен $\text{LiAl}(\text{SiO}_3)_2$, літієва слюда $(\text{Li}, \text{K})\text{F}_2 \cdot \text{Al}(\text{SiO}_3)_2$, полуцит (Na, Cs) $\text{Al}(\text{SiO}_3)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. До складу останнього мінералу входить Цезій.

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 молярний розчин NaCl . Солі натрію застосовують для консервування плодів і овочів, в паперовій, текстильній промисловості і миловарінні ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COO Na}$ - мило) Na сприяє засоленості ґрунтів.

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, К – впливає на роботу серцевого м'яза.

Калій – елемент родючості. Впливає на синтез вуглеводів вноситься під цукрові культури: картоплю і буряк. Концентрація К в середині клітини значно перевищує концентрацію Na.

К використовують для виробництва пороху, сірників, в паливних елементах.

До **калійних добрив** належать калійна селітра KNO_3 , калійна сіль KCl , калій магнезія $K_2SO_4 * MgSO_4$; поташ K_2CO_3 ; K_3PO_4 . Діючою речовиною для калійних добрив є K_2O .

ЗАДАЧА

Визначити вміст діючої речовини в калійній селітрі.

$$W(K_2O) = \frac{MK_2O}{2MKNO_3} * 100\%$$

Rb, Cs, Fr використовують як фотоелементи, Li- в акумуляторах.

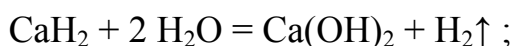
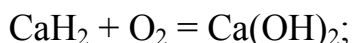
2. Елементи головної підгрупи II групи. Загальна характеристика елементів

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 2 – і А групи лише певною мірою поступаються тільки лужним металам. Всі метали головної підгрупи II групи як дуже активні, безпосередньо сполучаються з різними неметалами (киснем, сіркою, галогенами, вуглецем, силіцієм, а деякі і з воднем).

Ступені окиснення: +2; типові сполуки мають формули EO , ECl_2 , $E(OH)_2$.

Кальцій, стронцій та барій під час нагрівання легко реагують з воднем з утворенням гідридів MeH_2 . Це кристалічні речовини, які здатні реагувати з водою й окиснюватися киснем.



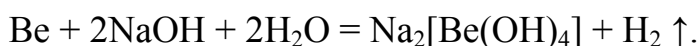
Магній здатний утворювати гідрид MgH_2 під дією водню на метал за високого тиску і наявності каталізатора. Берилій з воднем безпосередньо не взаємодіє. Взаємодія з водою термодинамічно можлива для всіх металів підгрупи берилію:



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, тобто всі ці метали активні відновники:



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



Під час нагрівання берилію, магнію і лужноземельних металів з галогенами утворюються галогеніди MeG_2 - кристалічні речовини (BeF_2 , існує також у вигляді склоподібної маси), більшість із них добре розчиняється у воді з утворенням кристалогідратів.

Розглянуті метали реагують з азотом майже так само енергійно, як і з киснем (для MgO $\Delta G_f^0 = -569$, для Mg_3N_2 $\Delta G_f^0 = -401$ кДж/моль)

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. Берилієві сплави використовують у літакобудуванні, електротехнічній та електронній промисловості. Проте застосування берилію гальмується через шкідливу дію його на живий організм, отруйність та високу вартість металу.

Практично важливим металом є магній. Великі кількості магнію використовують для добування інших металів (титану, урану, рідкісноземельних елементів).

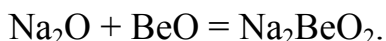
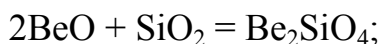
Основна ж кількість металічного магнію використовується для добування сплавів, які крім Mg містять Al, Mn, Zn, Zr тощо. Це найлегші конструкційні матеріали, які застосовуються у літакобудуванні.

Магній використовують також як модифікатор чавуну, в органічному синтезі.

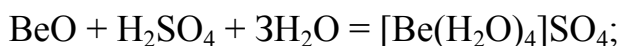
Кальцій застосовують у металотермії, зокрема у виробництві урану та торію, для добування сплавів із свинцем, з яких виготовляють підшипники. Металічний барій використовують під час металотермічного добування лантаноїдів та актиноїдів.

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 . За кімнатної температури

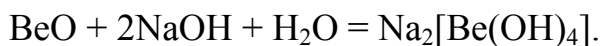
BeO не взаємодіє з водою, кислотами, лугами, MgO легко реагує з кислотами (з водою повільно), CaO і BaO енергійно взаємодіють не тільки з кислотами, але й з водою. BeO на відміну від інших оксидів металів цієї підгрупи - амфотерний оксид. Під час сплавляння він взаємодіє як з основними, так і з кислотними оксидами



У разі нагрівання BeO здатний взаємодіяти з кислотами і лугами:



Сульфат тетрааква-берилію



Тетрагідроксоберілат натрію

За хімічною природою всі бінарні сполуки берилію амфотерні.

Оксид магнію (палена магнезія) — це кристалічна речовина, що має температуру плавлення 2800 °С. Сильно прожарений MgO дуже твердий, втрачає здатність розчинятися у воді і кислотах, його використовують для виготовлення різних вогнетривких виробів і штучних будівельних матеріалів - ксилоліту та фіброліту.

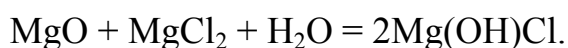
Оксид кальцію відомий під назвою *негашене* або *палене вапно*. Після гашення водою утворюється *гашене вапно*, яке застосовується у виробництві соди, у будівництві.

Оксиди кальцію, стронцію, барію, радію та дрібнокристалічний оксид магнію здатні легко сполучатися з водою з утворенням основ $\text{Me}(\text{OH})_2$

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. У цьому самому напрямку посилюються їх розчинність і термічна стійкість.

Розчин $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (баритова вода) — важливий лабораторний реактив для якісного виявлення вуглекислого газу. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (вапняне молоко, гашене вапно) застосовують як дешеву розчинну основу.

Важливе промислове значення має хлорид гідроксомагнію $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ (магнезіальний цемент), який утворюється згідно з рівнянням



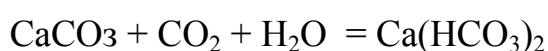
Магнезіальний цемент - в'язучий матеріал, використовується для виготовлення точильних каменів, млинових жорен.

Природний карбонат магнію (магнезит) використовують для добування оксиду магнію.

Під назвою біла магнезія у медицині, косметиці, паперовій та гумовій промисловості застосовують основний карбонат магнію.

Солі магнію використовуються в медицині: гірка сіль $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ — як проносний засіб. MgSO_4 — міститься в морській воді. Катіони магнію стабілізують молекулу ДНК. Магній впливає на фотосинтез в клітині.

Під дією на осад карбонату кальцію надлишку оксиду карбону(IV) утворюється розчинний гідрокарбонат:



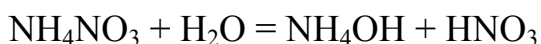
Практично найважливішим і найпоширенішим є карбонат кальцію. Наприклад, мармур - цінний будівельний матеріал. Прозорий вапняковий,

або ісландський, шпат використовується під час виготовлення оптичних приладів, крейда - у скляній промисловості. Великі кількості вапняку застосовують в цементній промисловості. Термічним розкращанням вапняку добувають негашене вапно і вуглекислий газ.

Са використовується для зміцнення скелету, для утворення емалі зубів, для припинення інфекційних захворювань у ветеринарії.

Ca(OH)₂ використовують для боротьби з коростою. Наявність кальцію посилює вміст вітаміну D.

Солі Са використовують з метою **хімічної меліорації ґрунтів**:



Гіпсування ґрунтів проводяться при внесенні гіпсу CaSO₄



Магній і Кальцій — важливі елементи живої природи. Магній входить до складу хлорофілу (близько 2 %Mg). Кальцій — необхідний елемент для підтримування процесів життєдіяльності людини і тварин. Йони Кальцію беруть участь в обміні речовин. Кальцій входить до складу сполук, з яких побудована тверда основа всіх живих організмів.

3.Твердість природних вод, методи усунення твердості води

Твердість води зумовлена вмістом у природній воді йонів Ca²⁺ і Mg²⁺. 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 не розчинні.

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 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Розчинність $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ зменшується з підвищенням температури.

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 або некарбонатну.

Тимчасова твердість води зумовлена наявністю гідрогенкарбонатів кальцію і магнію, її можна усунути тривалим кип'ятінням води:

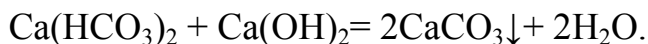


Постійна твердість води зумовлена наявністю у воді солей сильних кислот -сульфатів і хлоридів магнію і кальцію; кип'ятінням постійну твердість води усунути неможливо.

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+}).

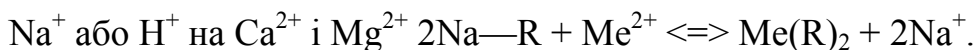
Воду, що містить менш ніж 4 мекв/л йонів Ca^{2+} і Mg^{2+} , називають м'якою, від 4 до 8 - середньою, понад 8 - твердою.

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 катіонуванням. Для цього тверду воду слід пропустити крізь шар катіоніту, який здатний обмінювати йони



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.

Для регенерації Н-катионіту його слід обробити хлоридною або сульфатною кислотою. Внаслідок цього йони Ca^{2+} , Mg^{2+} переходять у розчин, а катионіт знову насичується йонами H^+ . Для регенерації аніоніту його слід обробити розчином лугу; у цьому разі увібрані аніони будуть витіснятися у розчин, а аніоніт насичуватиметься йонами OH^- .

Найм'якша вода у природі - це дощова та снігова.

Контрольні питання:

1. Як у промисловості добувають натрій, гідроксид натрію, магній? Наведіть рівняння відповідних окисно-відновних процесів.

Лекція №13

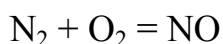
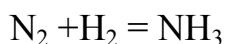
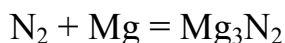
p-елементи

План лекції

1. Загальна характеристика елементів групи
2. Нітроген, його водневі та оксигенвмісні сполуки
3. Нітратна кислота. Особливості взаємодії з металами
4. Азотні добрива. Визначення вмісту діючої речовини в добривах
5. Фосфор та фосфатні добрива

1. Загальна характеристика елементів групи

5 – А група включає елементи: N, P, As, Sb, Bi. 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. Характерні сполуки: водневі і оксигенвмісні: N_2O , NO , N_2O_3 , N_2O_5 , NH_3 , HNO_3 В цілому елементи 5 – А групи – неметали. Як неметали реагують з : металами та іншими неметалами:



З киснем залежно від кількості оксигену утворюють різні сполуки. В межах групи із збільшенням заряду ядра посилюються металічні властивості елементів (N – найбільша активність неметалів, Bi – найбільша активність металів). Властивості сполук елементів змінюється від кислотних до основних через амфотерність.

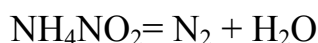
Поширення в природі:

N – зустрічається в природі у вільному стані. Входить до складу повітря, 78% за об'ємом; калійної і натрієвої селітри: KNO_3 , NaNO_3

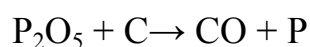
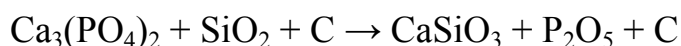
P міститься у фосфоритах та апатитах: $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$

As, Sb, Bi – містяться в поліметалічних рудах.

Добування речовин. Нітроген добувають зрідженням повітря із наступною ректифікацією. В лабораторіях нітроген добувають розкладом нітритів:



Фосфор – добувають з природних сполук за реакцією:



Арсен, стібай, вісмут добувають відновленням поліметалічних руд
Біологічна роль елементів.

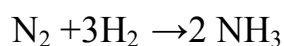
N – впливає на синтез білків. Білки представляють собою структурні одиниці живих організмів, складаються з амінокислот, містять аміногрупу. Використовують як азотні добрива

P – впливає на синтез АТФ (аденозинтрифосфатної кислоти),

АТФ забезпечує клітину енергією. Під час гідролізу 1 моля АТФ звільняється 66 кДж енергії, ця енергія використовуються для синтезу жирів, білків та вуглеводів в клітині.

2. Нітроген, його водневі та оксигенвмісні сполуки

Нітроген представляє собою газ без запаху, кольору. Має потрійний зв'язок. Енергія зв'язку досягає 946 кДж/моль, як правило інертний в звичайних умовах, але при нагріванні взаємодіє з металами і утворює нітриди (-3), реагує з воднем, утворюючи амоніак. З іншими металами та неметалами виявляє властивості характерні для елементів групи. Водневі сполуки амоніаку: г ідроксіламін NH_2OH , гідразін N_2H_4 , амоніак NH_3 . Гідроксіламін використовують як відновник в лабораторній практиці. Гідразін використовують як складову ракетного палива. Амоніак добувають синтезом з нітрогену та водню. Реакція належить до оборотних, зміщення рівноваги в напрямку утворення NH_3 досягають збільшенням тиску, температури та введенням каталізатора:



Катіони амонію подібні за властивостями до лужних металів. Мають близький радіус до катіонів Калію. Амоніак використовують для добування солей на основі амонію: NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ – ці солі є азотними добривами. Майже всі солі утворені катіоном амонію та сильною кислотою підлягають гідролізу. Середовище кисле, $\text{pH} < 7$. Катіони амонію здатні утворювати комплексні солі. При взаємодії Cu з надлишком NH_4OH утворюються комплексні сполуки інтенсивно синього кольору. В комплексних сполуках донором слугує нітроген, який постачає власну пару електронів.

Оксигенвмісні сполуки Нітрогену. Нітроген утворює оксиди нітрогену з різним ступенем окиснення N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 . На прикладі цього ряду прослідковується підтвердження одного з основних законів філософії: переходу кількісних змін в якісні зміни. Відповідною кислотою для N_2O_3 є HNO_2 , виявляє слабкі кислотні властивості, $K_d \text{HNO}_2 = 10^{-4}$, крім того HNO_2 виявляє окисно – відновну двоїстість:



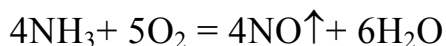
Складіть рівняння окисно – відновного балансу і визначте роль нітрогену в обох випадках.

3. Нітратна кислота. Особливості взаємодії з металами

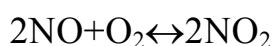
Нітратна кислота HNO_3 належить до найважливіших мінеральних кислот, її щорічне світове виробництво досягає 50 млн тонн.

Добування кислоти. У промисловості азотну кислоту добувають, використовуючи як вихідну сировину амоніак. В основі цього процесу лежать наведені нижче реакції.

1. Контактне окиснення амоніаку до оксиду нітрогену (II):



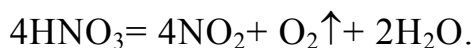
2. Окиснення оксиду азоту(II) до оксиду нітрогену (IV):



3. Абсорбція (вбирання) NO_2 водою.



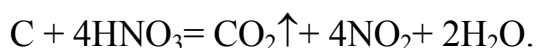
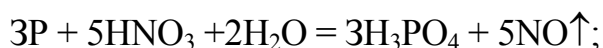
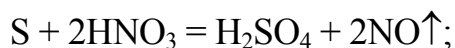
Властивості кислоти. За звичайних умов безводна кислота — безбарвна рідина ($t_{\text{пл}} = -41,6 \text{ }^\circ\text{C}$, $t_{\text{кип}} = 82,6 \text{ }^\circ\text{C}$, густина $1,5 \text{ г/см}^3$), яка під час охолодження нижче температури плавлення перетворюється на прозору кристалічну масу. Концентрована HNO_3 зазвичай має буре забарвлення внаслідок поступового її розкладання з утворенням оксиду азоту(IV), який добре в ній розчиняється:



Цей процес прискорюється в разі опромінення сонячним світлом та під час нагрівання, тому азотну кислоту можна переганяти без розкладання тільки під зниженим тиском. Нітратна кислота необмежено розчиняється у воді. У водному розчині вона є сильною одноосновною кислотою:



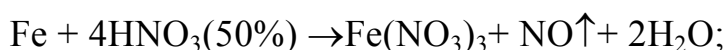
їй властиві риси, характерні для сильних кислот. Величина уявного ступеня дисоціації $\alpha_{\text{уявн}}$ 0,1 н. розчину HNO_3 за температури 25 °С становить 0,93. Молекула кислоти має площинну будову з валентними кутами, які наближаються до 120°, що свідчить про sp^2 -гібридизований стан валентних орбіталей атома нітрогену. Нітратна кислота — сильний окисник, вона здатна окислювати більшість металів і неметалів. Останні, як правило, набувають у продуктах окиснення своїх вищих ступенів окиснення, наприклад:



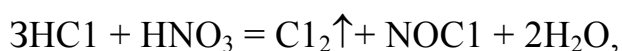
Стійкими в кислоті є тільки золото, платина, осмій, іридій, ніобій, тантал, вольфрам. Концентрована HNO_3 на холоді пасивує деякі відносно активні метали, зокрема алюміній, залізо, кобальт, нікель, хром та їхні сплави внаслідок утворення на поверхні міцних оксидних плівок цих металів. Водень не виділяється також у дуже розбавленому розчині кислоти, оскільки та його кількість, що може утворитися, витрачається на відновлення надлишку HNO_3 до похідних з нижчими ступенями окиснення нітрогену. У концентрованих розчинах HNO_3 головним продуктом її відновлення є NO_2 , наприклад:



Чим більш розбавлена кислота, тим глибше вона відновлюється:



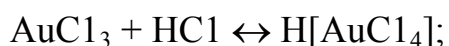
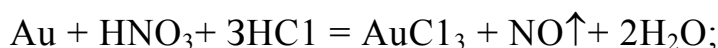
Надзвичайно високу окиснювальну здатність має суміш концентрованих нітратної та соляної кислот (*царська вода*), що пояснюють дією атомарного хлору, який утворюється як під час окиснення соляної кислоти нітратною



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:



4.Азотні 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

Амоніачна форма: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$

В препараті NH_4NO_3 – одночасно міститься і амоніачна форма і нітратна форма. Карбамід або сечовина має формулу $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$

Діючою речовиною в азотних добривах є молекула азоту

ЗАДАЧА

Обчислити вміст діючої речовини в амоніачній селітрі

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

5. Фосфор та фосфатні добрива

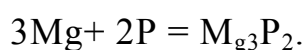
Фосфор є другим типовим р-елементом V групи і належить до неметалів. За числом валентних електронів на останньому енергетичному рівні ($3s^23p^3$) атом фосфору є аналогом азоту, але відрізняється від останнього наявністю вільного 3d-підрівня.

Назва *фосфор* (від грец. φωξ—світло та φοω—несу) була відома ще до відкриття елемента фосфору. Так називали речовини, які мали здатність світитися в темряві.

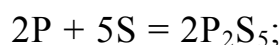
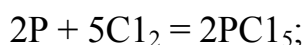
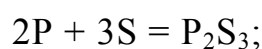
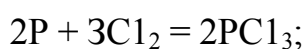
У 1669 р. гамбурзький алхімік ХеннігБранд (близько 1630 — після 1710), професійний військовий, у пошуках «філософського каменя» випаровуванням і наступним прожарюванням сечі з піском і вугіллям одержав білий порошок. Подальше нагрівання цього порошку без доступу повітря призводило до виділення білої речовини, яка світилася в темряві. Однак його спроби за допомогою нової речовини одержати золото були безуспішними, і він продав таємницю виготовлення фосфору за порівняно невелику суму в 200 талерів лікарю Й. Д. Крафту (1624—1697). Й. Д. Крафт подався у мандри по Європі та Америці, де з великим успіхом демонстрував

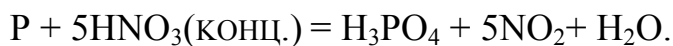
різні досліди з фосфором, не розкриваючи таємниці його виготовлення. Способом, який дещо відрізнявся від способу Х. Бранда, фосфор вдалося одержати відомому німецькому хіміку Й. Кун-келю (1630 або 1638-4 703). Він, на відміну від Х. Бранда, намагався широко рекламувати нову речовину, докладно описав її властивості, але таємницю одержання не розкрив. Втретє фосфор у 1680 р. одержав англієць Р. Бойль у розчині, а в 1682 р. — у твердому стані. Опис способу одержання фосфору був надрукований лише в 1694 р., вже після смерті Р. Бойля, він нарешті перестав бути таємницею і набув значного поширення. Слід також зазначити, що є вагомні докази того, що арабські алхіміки ще в XIII ст. знали про фосфор і тримали спосіб його одержання із сечі у суворій таємниці. Як хімічний елемент фосфор схарактеризував великий французький хімік А. Лавуазьє, який у 1777 р. детально вивчив процес його горіння.

Хімічні властивості. __Алотропні модифікації фосфору мають різну реакційну здатність. Найактивнішим серед них є білий фосфор. Окиснювальні властивості фосфор виявляє під час взаємодії з більшістю металів, утворюючи подібні до нітридів фосфіди, в яких він набуває ступеня окиснення -3, наприклад:



Як відновник фосфор енергійно реагує з активними неметалами (галогенами, сіркою), а також з багатьма іншими окисниками, наприклад:





У лабораторних умовах фосфорну кислоту можна добути окисненням фосфору 30%-м розчином HNO_3 :

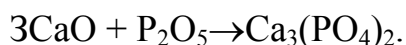


У воді добре розчиняються усі дигідрогенфосфати металів, серед гідрогенфосфатів і фосфатів розчинними є лише солі лужних металів та амонію. Розчинні солі фосфорної кислоти у водному розчині піддаються гідролізу. Розчини фосфатів лужних металів внаслідок їх гідролізу за аніоном набувають лужної реакції. Наприклад, 1 %-й розчин Na_3PO_4 має $\text{pH} = 12,1$. Гідроліз гідроген- і дигідрогенфосфатів супроводжується паралельною дисоціацією кислотного залишку, тому кислотність розчинів кислих солей визначається співвідношенням глибини перебігу цих процесів. Так, 1 %-й розчин Na_2HPO_4 (переважає процес гідролізу) має лужну реакцію ($\text{pH} = 8,9$), а 1 %-й розчин NaH_2PO_4 (переважає дисоціація кислотного залишку) характеризується кислою реакцією ($\text{pH} = 4,6$).

Застосування

Фосфор застосовують для виробництва P_2O_5 та H_3PO_4 . Велика маса червоного фосфору йде на виготовлення сірників. Він входить до складу суміші, яку наносять на сірникову коробку. Крім сірникового виробництва червоний фосфор широко використовують у металургії. Він є компонентом та розкислювачем деяких металічних сплавів, наприклад входить до складу фосфорних чавунів, олов'яних бронз тощо. Фосфор використовують для виробництва напівпровідникових матеріалів — фосфіду галію GaP та фосфіду індію InP . Під час горіння фосфор утворює густий білий дим, тому білий фосфор вводять до складу сумішей, призначених для створення димових завіс. Фосфор використовують у виробництві фосфорорганічних речовин, ефективних засобів боротьби з комахами, гризунами. Водночас фосфор є

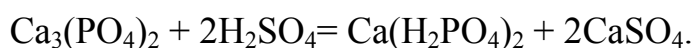
шкідливою домішкою у чавунах і сталях. Його вилучення з металів ґрунтується на окисненні та наступному зв'язуванні P_2O_5 оксидом кальцію:



Фосфат кальцію, який утворюється внаслідок такої взаємодії, переходить у шлак.

Оксид фосфору(V) використовують для добування фосфорних кислот, як високоефективний осушувач газів і рідин. Фосфорну кислоту та її солі застосовують для синтезу різних реактивів, у тім числі фосфорорганічних сполук, фармацевтичних препаратів, для створення захисних покриттів на поверхні металів, як компонент мийних засобів тощо.

Головним і найбільш великотоннажним напрямом використання фосфорної кислоти та її солей є виробництво **фосфорних мінеральних добрив**. Природні сполуки фосфору містять нерозчинний фосфат кальцію $Ca_3(PO_4)_2$, який погано засвоюється рослинами. Його використання доцільне лише на кислих ґрунтах, які сприяють утворенню доступних рослинам кислих солей фосфору, тому деяку кількість $Ca_3(PO_4)_2$ 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:



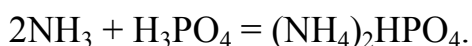
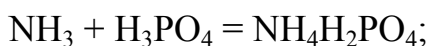
Діючою речовиною у фосфорних добривах є оксид фосфору P_2O_5

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(V) 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, діамофос – дигідрогенфосфат амонію, які одержують взаємодією амоніаку з фосфорною кислотою:



Необхідний вміст азоту та фосфору у продукті регулюють співвідношенням вихідних речовин. Нітрофоска — це потрійне добриво, яке містить азот, фосфор і калій. Його добувають сплавленням гідрогенфосфату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, нітрату амонію NH_4NO_3 та хлориду або сульфату калію KCl (K_2SO_4).

Гіпофосфіти застосовують як відновники у процесах хімічної металізації, особливо хімічного нікелювання. Поліфосфати використовують як домішки до пральних порошоків, для пом'якшення води тощо.

В техніці розчини фосфорних кислот використовують як перетворювачі іржі.

Контрольні питання:

1. Чим суттєво відрізняється дія розведеної нітратної кислоти на метали від дії хлороводневої та розведеної сульфатної кислот? Що є окисником у першому випадку, що - в двох інших? Наведіть приклади.

2. У чому полягає біологічна роль Нітрогену? Наведіть формули солей найважливіших азотних добрив. Обчисліть вміст діючої речовини в калійній селітрі, карбаміді, амофосі, діамофосі.

3. Який ступень окиснення виявляють Арсен, Стибій та Бісмут? Складіть електронні і молекулярні рівняння реакцій: а) Арсену з концентрованою нітратною кислотою; б) Бісмуту з концентрованою сульфатною кислотою.

4. Чому фосфориста кислота здатна до реакцій диспропорціювання? На основі електронних рівнянь складіть рівняння процесу розкладання H_3PO_3 , враховуючи, що при цьому Фосфор набуває нижчого і вищого ступеня окиснення.

1. Загальна характеристика елементів VI-A групи
2. Сульфатна кислота, властивості та використання
3. Загальна характеристика елементів VII-A групи

1. Загальна характеристика елементів VI-A групи

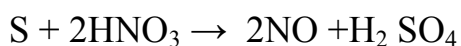
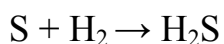
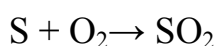
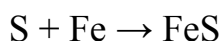
До головної підгрупи VI групи елементів періодичної системи належать елементи: O, S, Se, Te, Po. Загальна назва елементів: халькогени, ті, що утворюють руди. Елементи 6-A групи на зовнішньому шарі мають 6 електронів, тому найвищий ступінь окиснення: +6. Наприклад,
 ${}_{16}\text{S} \quad 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$

Особливості елементів: кисень не має d – підрівня, тому не проявляє максимального ступеня окиснення +6

Мінімальний ступінь окиснення: - 2 – характерний для водневих сполук

Проміжний ступінь окиснення: +2, +4 (SO₂, SO)

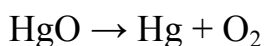
В цілому елементи 6-A групи виявляють більшою мірою металічні властивості в порівнянні з 5-A групою і менш неметалічні властивості в порівнянні з 7-A групою. В цілому елементи визначають як неметали. Як неметали реагують з: металами (O₂ ,H₂), іншими неметалами, а також з кислотами:



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 сільфідах і сульфатах. Решта елементів Телур, Селен, Полоній зустрічаються у вигляді бінарних сполук

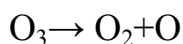
Добування: Оксиген добувають зрідженням повітря з наступною ректифікацією. Лабораторні способи добування кисню ґрунтуються на використанні окисно – відновних сполук



Решту елементів добувають відновленням активних елементів.

Біологічна роль елементів:

Оксиген необхідний для дихання, входить до складу 4 найважливіших біогенних елементів: Н, С, О, N, використовують як своєрідний санітар, для окиснення органів, для перетворення продуктів в живому організмі. Озон є алотропною модифікацією кисню, містить в молекулі 3 атоми кисню. Озон застосовують для дезінфекції приміщень, знезараження води, запобігання згіркненню жирів:



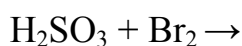
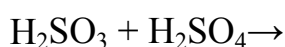
В техніці кисень застосовують для газорізки та газозварювання металів.

Сульфур входить до складу окремих амінокислот: цистин, метіонін, цистеїн. Сульфур впливає на утворення нігтів, ріст волосся. SO_2 використовують для окурення зернохосовищ і амбарів.

Водневі сполуки елементів VI-A групи . Сірководень – неприємна речовина з різким запахом, остаточний продукт розкладу білків, утворює 2 ряди солей: сульфіді і гідрогенсульфіді. Сірководень виявляє сильні відновні властивості. Використовують для виробництва сольбару (BaSn) та вапнякового сірного відвару (Ca Sn) для боротьби з шкідниками сільського господарства.

Оксигенвмісні сполуки: Сульфур утворює оксиди: SO_2 , SO_3 , відповідні кислоти H_2SO_3 , H_2SO_4

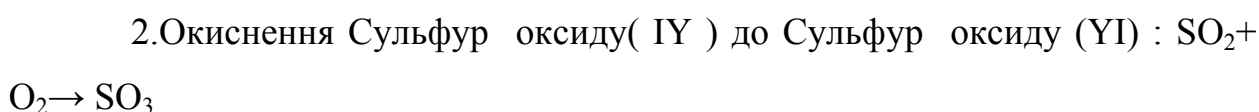
Сульфур в ступені окиснення +4 виявляє окисно – відновну двоїстість:



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: H_2S і SO_2

ОСНОВНІ ЕТАПИ ДОБУВАННЯ H_2SO_4 :



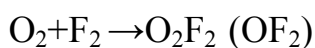
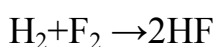
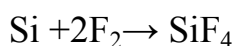
3. Утворення **олеуму**, насиченого розчину SO_3 в концентрованій сульфатній кислоті: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$

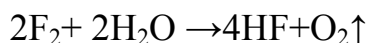
ВИКОРИСТАННЯ H_2SO_4 та солей на її основі: сульфатну кислоту використовують для виробництва макро- та мікродобрих: K_2SO_4 , $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; для боротьби з гниттям деревини, виробництва чорнила: залізний купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; MnSO_4 – як мікроелемент в практиці сільського господарства, NiSO_4 – для боротьби зі сліпотою курей. Натрій тіосульфат використовують у фотосправі для розкладання залишку срібла. Натрій тіосульфат використовують в кількісному аналізі, зокрема в йодометрії, як робочий розчин для визначення вмісту міді у розчинах. Сульфатну кислоту використовують для приготування електrolітів для акумуляторів.

3. Загальна характеристика елементів VII-A групи

Елементи 7A групи періодичної системи об'єднують: F, Cl, Br, I, At, дістали загальну назву галогени, ті, що народжують солі. Будову зовнішнього шару розглянемо на прикладі Флуору ${}_{9}\text{F} \quad 1s^2 2s^2 2p^5$

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

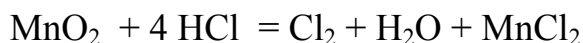
БІОЛОГІЧНА РОЛЬ

Флуор має біологічне значення через те, що входить до складу емалі зубів, входить до складу кісток. Нестача флуору обумовлює карієс, перевищення цього елемента приводить до розвитку фторозу. Хлор утворює соляну кислоту (HCl), яка сприяє травленню. Бром і Йод використовують як заспокійливий засіб. Йод міститься в тироксині (в 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.

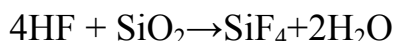
Добування: Добути вільний флуор звичайним методом неможливо. Флуор добувають за методом Муассана: електролізом розплаву $\text{KHF}_2 + \text{KF}$, при цьому вільний галоген виділяється на аноді.

Хлор добувають у промисловості електролізом водного розчину NaCl і розплаву NaCl . В лабораторії хлор добувають за реакцією Шеєле



Властивості елементів та їх використання. 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 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 гексафторкремнієвої кислоти H_2SiF_6 використовують проти гниття деревини.

Хлор як і флуор виявляє дуже сильні окислювальні властивості. Хлор використовують для відбілювання тканин, для знезараження питної води, для добування дихлофосу, хлорофосу, утворення HCl .

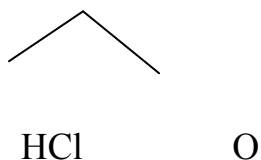
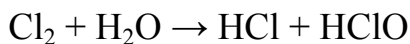
Є два методи добування HCl :

1. Синтетичний: $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2 \text{HCl}$
2. Обмінний: $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HCl}\uparrow + \text{NaHSO}_4$

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 засолюванню ґрунтів. NaCl застосовують як фізіологічний розчин, підтримує осмотичний тиск крові, застосовують для консервування овочів. KCl – калійна сіль та сильвініт $\text{KCl} \cdot \text{NaCl}$ – використовують як цінні калійні добрива. CaCl_2 застосовують для осушення газів.

ОКСИГЕНОВМІСНІ СПОЛУКИ ХЛОРУ володіють бактерицидними властивостями. Серед них виділяють оксиди Cl_2O , Cl_2O_3 , Cl_2O_5 , Cl_2O_7 та відповідні їм кислоти HClO – гіпохлоритна кислота, HClO₂ - хлоритна кислота HClO₃ – хлоратна кислота, HClO₄ – перхлоратна кислота. В даному ряді найсильнішою кислотою є HClO₄, а найбільш сильні

окислювальні властивості виявляє НСlО. Розчин хлору у воді називають **хлорною водою**. Під час гідролізу хлору відбувається окисно – відновна реакція:



Саме виділення атомарного кисню сприяє утворенню бактерицидних властивостей розчинів.

Розчин хлору в КОН за звичайних температур дістав назву **жавелевої води**:



Білильне вапно є розчин хлору в Са (ОН)₂ – представляє собою суміш хлориду та гіпохлориту Са



Якість хлорного вапна визначають за вмістом активного хлору за певними методиками кількісного аналізу (йодометрією). Для визначення активного хлору білильне вапно обробляють НСl, виділений хлор титрують натрій тіосульфатом.

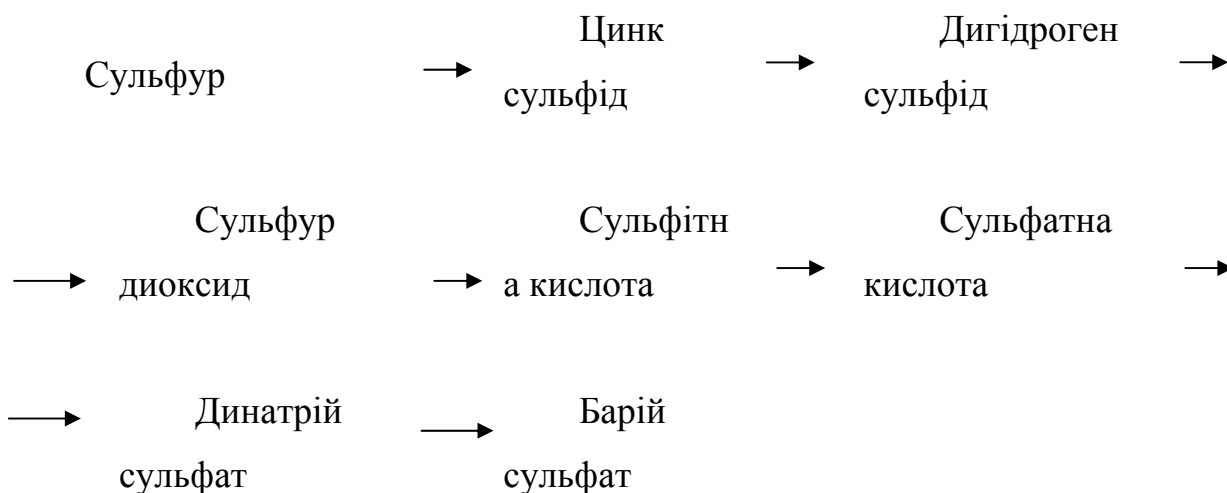
Бром і Йод. Бром володіє сльозогінними властивостями, використовується як лакриматор. Препарат Люголя представляє собою розчин йоду в калій йодиді $\text{K}[\text{I}(\text{I}_2)]$, використовується для лікування верхніх дихальних шляхів. 10%-ний розчин йоду у спирті дістав назву йодної настойки. Використовується при обробці ран. NaI та NaBr використовують як сильні відновники в лабораторній практиці. NaBr в 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. Складіть електронні і молекулярні рівняння реакцій: а) $\text{Cl}_2 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} =$; б) $\text{KI} + \text{Br}_2 =$. Вкажіть окисник і відновник.

2. Чому атоми більшості р-елементів здатні до реакцій диспропорціювання? На основі електронних рівнянь напишіть рівняння реакції розчинення сірки в концентрованому розчині лугу. Один з продуктів містить Сульфур в ступені окиснення +4.

3. Здійсніть перетворення:



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 №14
d-елементи

В атомах d -елементів електронами заповнюються d -підрівні передостаннього енергетичного рівня. На останньому рівні (ns -підрівні) перебуває не більше двох електронів, тому всі d -елементи є металами.

Багато з цих металів мають високі механічні властивості та стійкість проти корозії, тому їх використовують як конструкційні матеріали.

Провідне місце серед металів за обсягом виробництва посідають сплави заліза — чавун і сталь. До складу цих сплавів легуючі добавки можуть входити багато інших d -елементів (лантан, хром, нікель та ін.). Деякі d -метали (мідь, титан, хром та ін.) також використовують як основу конструкційних матеріалів. d -Метали та їхні сполуки застосовують як активні каталізатори, а також у різних інших галузях промисловості та наукових дослідженнях.

Особливості будови атомів d -елементів. Перший d -елемент — скандій — з'являється у четвертому періоді. В атомах дев'яти елементів, що розміщені за скандієм, заповнюється $3d$ -підрієнь. Електронна конфігурація валентних підрівнів атомів цих елементів послідовно змінюється від $3d^14s^2$ у скандію до $3d^{10}4s^2$ у цинку. Винятком є атоми хрому та міді, в яких внаслідок «провалювання» електрона на останньому енергетичному рівні залишається по одному електрону: Cr — $3d^54s^1$; Cu — $3d^{10}4s^1$. В атомах d -елементів п'ятого періоду електронами заповнюється $4d$ -підрієнь. Кількість d -електронів зростає від одного в атомі ітрію Y ($4d^15s^2$) до десяти в атома кадмію Cd ($4d^{10}5s^2$). «Провалювання» електрона в атомах елементів цього ряду стає більш характерним. На останньому енергетичному рівні атомів ніобію Nb, молібдену Mo, рутенію Ru і родію Rh перебуває тільки по одному електрону (Nb — $4d^45s^1$, Mo — $4d^55s^1$, Ru — $4d^75s^1$, Rh — $4d^85s^1$). В атома паладію Pd обидва електрони «провалюються» на передостанній енергетичний рівень ($4d^85s^2 \rightarrow 4d^{10}5s^0$), внаслідок чого на зовнішньому енергетичному рівні (тобто п'ятому енергетичному рівні) електрони відсутні.

У шостому періоді заповнення $5d$ -підрівня розпочинається в атома лантану La ($5d^1 6s^2$), а в наступних 14 елементів, що розміщені після нього, електронами заповнюється $4f$ -підрівень. Ці елементи дуже близькі за хімічними властивостями, тому їх об'єднують у родину лантаноїдів. Докладно будову атомів цих елементів розглянуто в розділі 8 « f -Елементи періодичної системи».

Подальше заповнення $5d$ -підрівня продовжується тільки в атома елемента № 72 — гафнію Hf ($4f^{14} 5d^2 6s^2$) і закінчується в атома ртуті Hg ($4f^{14} 5d^{10} 6s^2$). «Провалювання» електронів в атомах елементів цього ряду спостерігається в атомах платини та золота (Pt — $4f^{14} 5d^9 6s^1$, Au — $4f^{14} 5d^{10} 6s^1$).

Елементи сьомого періоду, починаючи з резерфордів ${}_{104}^{261}\text{Rf}$, теж належать до d -елементів. Атоми цих елементів добуто штучно за ядерними реакціями. Всі вони є радіоактивними, їхні ядра швидко розпадаються і тому хімічні властивості цих елементів вивчені мало.

Зміна ступенів окиснення d -елементів у періодах і підгрупах. d -Елементи є металами, для них характерні лише додатні ступені окиснення, які виникають внаслідок віддавання атомами ns - і $(n-1)d$ -електронів. В утворенні хімічних зв'язків насамперед беруть участь s -електрони останнього енергетичного рівня і лише після цього частково або повністю — d -електрони передостаннього рівня. На ns -підрівні найчастіше перебуває два електрони, тому найнижчим ступенем окиснення є +2, найвищий ступінь окиснення відповідає сумарному числу ns і $(n-1)d$ -електронів, якщо d -електрони є неспареними. З цієї причини в першій половині ряду d -елементів найвищі ступені окиснення при збільшенні числа d -електронів зростають від +3 в елементів підгрупи скандію Sc ($(n-1)d^1 ns^2$) до +7 в елементів підгрупи мангану Mn ($(n-1)d^5 ns^2$) і відповідають номеру груп. У міру подальшого збільшення числа d -електронів число неспарених d -електронів зменшується, спостерігається тенденція до зниження ступенів окиснення (хоч у рутенію Ru та осмію Os найвищий ступінь окиснення досягає +8). В останніх d -елементів кожного періоду (підгрупа цинку, $(n-1)d^{10} ns^2$) найвищий ступінь окиснення становить +2, d -електрони не беруть участі в утворенні хімічних зв'язків.

Провалювання електронів з ns - на $(n-1)d$ -підрівень істотно не впливає на значення ступенів окиснення за винятком d -елементів I групи. Для цих елементів, на відміну від інших d -елементів, відповідно до числа електронів на останньому енергетичному рівні ($(n-1)d^{10} ns^1$) і підвищеної стійкості повністю заповненого $(n-1)d$ -підрівня характерним стає ступінь окиснення +1.

В елементів кожної підгрупи в міру зростання номера періоду стійкість вищого ступеня окиснення підвищується.

Загальна характеристика d -елементів IV групи

До d -елементів IV групи належать титан Ti, цирконій Zr, гафній Hf і штучно одержаний елемент №104 — резерфордій Rf.

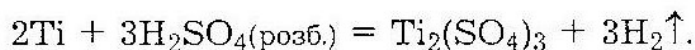
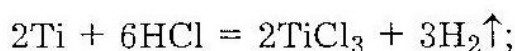
На валентних підрівнях атомів цих елементів розміщені 4 електрони: електронна конфігурація валентних підрівнів атомів в основному стані $(n-1)d^2ns^2$. Найнижчий ступінь окиснення +2 відповідає стану, коли атоми віддають зовнішні ns -електрони; за подальшого віддавання $(n-1)d$ -електронів ступінь окиснення елементів зростають до +3 і +4. Елементи підгрупи титану розміщені на початку ряду d -елементів кожного періоду (другі елементи цих рядів), тому енергія $(n-1)d$ -електронів мало відрізняється від енергії ns -електронів. Найстійкішим є ступінь окиснення +4, коли в утворенні хімічних зв'язків одночасно беруть участь ns - і $(n-1)d$ -орбіталі.

Цим елементам властиві закономірності, характерні для інших підгруп d -елементів: в міру збільшення номера періоду в ряду Ti — Zr — Hf зростає стійкість вищого ступеня окиснення +4 (зменшується стійкість ступенів окиснення +3 і +2), підвищуються температури плавлення металів, зменшується їх хімічна активність.

Хімічні властивості. Незважаючи на досить високі від'ємні значення стандартних електродних потенціалів, що відповідають стану рівноваги між металами та їхніми іонами, титан, цирконій і гафній за звичайних умов стійкі проти дії повітря, води, лугів та багатьох розбавлених розчинів кислот. Це пояснюють тим, що на поверхні металів утворюються тонкі, але хімічно дуже стійкі плівки оксидів металів MeO_2 .

При переході від титану до цирконію хімічна активність елементів зменшується, гафній за хімічними властивостями аналогічний цирконію. Так, із соляною, сірчаною та азотною кислотами реагує тільки титан.

У соляній і розбавленому розчині сірчаної кислоти титан розчиняється з виділенням водню та утворенням сполук титану(III):



Аквакомплекс $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, що утворюється в цих розчинах, має фіолетове забарвлення.

Азотна кислота окиснює титан з утворенням гідратованого оксиду титану(IV):

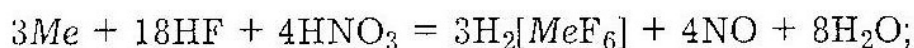


Усі метали підгрупи титану повільно реагують з плавиковою кислотою з витісненням водню та утворенням відповідно TiF_3 , $H_2[ZrF_6]$ і $H_2[HfF_6]$:



Здатність Zr і Hf реагувати з HF на відміну від HCl та H_2SO_4 (проти дії двох останніх кислот Zr та Hf стійкі) пояснюють тим, що плавикова кислота розчиняє оксидні плівки, перетворюючи відповідні оксиди на розчинні фторокомплекси.

Найшвидше Ti, Zr і Hf розчиняються в кислотах у тому разі, коли створюються умови одночасного їх окиснення та утворення аніонних комплексів $Me(IV)$. Так, вони розчиняються не лише в HF, а й у суміші плавикової та азотної кислот, концентрованої сірчаної кислоти та царській горілки:



Застосування

Титан — важливий конструкційний матеріал сучасної техніки. Титан та його сплави мають таку саму міцність, як сплави заліза, але майже вдвічі легші. Крім того, ці сплави хімічно

стійкі, не піддаються корозії у вологому повітрі, морській воді, здатні працювати за високих і дуже низьких температур, тому сплави титану використовують у літако-, ракето- і кораблебудуванні.

Висока міцність титану та його стійкість проти речовин, які містяться в живих організмах, дає змогу використовувати його для виробництва протезів.

Титан — важлива легуюча добавка до сталей. Він зв'язує шкідливі домішки, які містяться в сталі (водень, кисень, азот та ін.) і переводить їх у шлаки. Для цього до сталі додають феротитан (сплав заліза з титаном), який добувають алюмінотермічним відновленням концентрату *ільменіту* FeTiO_3 .

Завдяки здатності Ti і Zr вбирати гази їх використовують як гетери в техніці високого вакууму: з них виготовляють деталі вакуумних приладів, які працюють за високої температури й одночасно вбирають гази під час роботи приладу.

Карбід титану TiC (разом з TiN) використовують для виготовлення твердих сплавів (свердла, різці та ін.).

Нітрид титану TiN використовують для шліфування коштовних каменів. Із бориду титану TiB_2 , що має високі міцність і термостійкість, виготовляють деталі турбін і ракет.

Оксид титану(IV) TiO_2 — каталізатор, який використовують у багатьох органічних синтезах. Його також застосовують для виготовлення високоякісних фарб (білил), що мають високі механічну і хімічну стійкість, пігментів для пластмас, емалей, домішок до кераміки, фарфору, ситалів.

Титанат барію BaTiO_3 має дуже високу діелектричну проникність, тому його використовують для виготовлення електричних конденсаторів. Солі титану(IV) використовують як протраву під час нанесення барвників на тканини, а також у разі виготовлення шкіри. Солі титану(III) — м'які одноелектронні відновники. У суміші з триетилалюмінієм їх використовують для виготовлення каталізаторів процесу полімеризації етилену.

Цирконій — конструкційний матеріал для ядерних реакторів. Це пов'язано з його високими міцністю, термостійкістю, корозійною стійкістю і малим перетином захоплення нейтронів, внаслідок чого він гальмує, але не вбирає нейтрони. Гафній, що завжди є домішкою до цирконію, навпаки, активно вбирає нейтрони, тому необхідне ретельне розділення цих елементів.

7.3. d-ЕЛЕМЕНТИ V ГРУПИ

Загальна характеристика d-елементів V групи

До d-елементів V групи належать ванадій V, ніобій Nb і тантал Ta. На валентних підрівнях атомів цих елементів розміщено по п'ять електронів: електронна конфігурація валентних підрівнів атомів в основному стані $(n-1)d^3ns^2$ (у ніобію — $4d^45s^1$ внаслідок «провалювання» електрона, що втім не впливає на значення ступеня окиснення). Найнижчий ступінь окиснення +2 виникає, коли атоми віддають зовнішні валентні ns-електрони. Далі в ході послідовного віддавання $(n-1)d$ -електронів ступені окиснення зростають: +3, +4, +5. Найвищий ступінь окиснення +5 відповідає кількості ns- і $(n-1)d$ -електронів. Як і в інших підгрупах d-елементів, зі зростанням номера періоду, тобто в ряду V – Nb – Ta зростає стійкість вищого ступеня окиснення +5. Цей ступінь окиснення є найхарактернішим для всіх цих елементів, утім числі і для ванадію, однак у ванадію нижчі ступені окиснення +2, +3 і +4 реалізуються набагато легше, ніж у ніобію і танталу.

Деякі характеристики елементів підгрупи ванадію наведено в табл. 7.5.

Таблиця 7.5. Характеристики елементів підгрупи ванадію

Показник	V	Nb	Ta
Порядковий номер	23	41	73
Відносна атомна маса	50,942	92,906	180,948
Радіус атома, пм	134	146	146
Радіус іона Me^{5+} , пм	59	66	66
Вміст у земній корі, % (мол.)	$6 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-5}$

Близькість атомних радіусів ніобію і танталу пояснюють тим, що тантал у періодичній системі розміщений після елементів родини лантаноїдів і гафнію і тому зазнає наслідків ефекту f-стиснення. Цей ефект практично повністю компенсує очікуване збільшення розмірів атомів, пов'язане зі зростанням числа енергетичних рівнів у атома танталу порівняно з атомом ніобію.

Близькістю атомних радіусів ніобію і танталу пояснюють подібність їхніх хімічних властивостей і спільну наявність в мінералах.

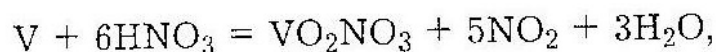
Хімічні властивості. Ці метали за високих температур є досить активними, про що свідчить аналіз способів добування металічних ванадію, ніобію і танталу. Із сполук їх не можна відновити вуглецем, воднем або металами середньої активності (наприклад, цинком). За хімічною активністю вони поступаються лужним, лужноземельним металам або алюмінію, які витісняють V, Nb і Ta з їхніх сполук.

Втім за кімнатної температури жоден із цих металів не витісняє водню із розчинів кислот, наприклад вони не реагують із соляною кислотою. Навіть з плавиковою кислотою, яка розчиняє оксидні плівки на цих металах з утворенням фторидних комплексів, ці метали реагують повільно (швидше за інші метали реагує ванадій).

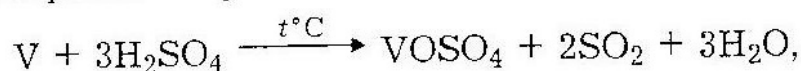
У ряду V — Nb — Ta хімічна активність елементів, як і в інших підгрупах d-елементів, зменшується.

Ванадій розчиняється:

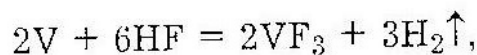
в концентрованій азотній кислоті:



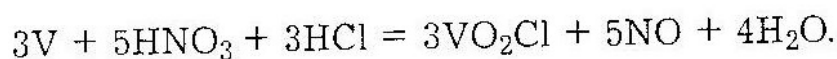
в концентрованій сірчаній кислоті:



у плавиковій кислоті:



у царській горілці:



Застосування

Ванадій, ніобій, тантал та їхні сплави — важливі матеріали сучасної техніки. Ванадій широко застосовують як легуючу добавку до спеціальних сталей. Близько 95 % ванадію, що добувається у світі, використовують у металургійній промисловості. Добавки ванадію до сталі надають їй високого опору до ударних навантажень, розриву і стирання.

Сталі, що містять ванадій, широко використовують в автомобілебудуванні, тому зрозумілий вислів «автомобільного короля» Г. Форда (1863–1947): «якби не було ванадію, не було б і автомобіля».

Ванадій — складова частина деяких інших сплавів. Так, сплав ванадію та алюмінію характеризується не тільки високими механічними властивостями, а й високою корозійною стійкістю в морській воді, тому його використовують для обшивки морських суден.

Добавка ніобію до спеціальних сортів сталей значно підвищує стійкість зварних швів до корозії. Сталі, що містять від 1 до 5 %

ніобію, мають надзвичайно високу жаростійкість, їх використовують для виготовлення реактивних двигунів і котлів високого тиску.

Металічні ніобій і тантал застосовують завдяки їх винятково цінним властивостям: високій температурі плавлення, значній корозійній стійкості, механічній міцності. Ніобій використовують у радіотехніці, для виготовлення рентгенівської та радіолокаційної апаратури. Тантал є надзвичайно корозійно стійким металом, його використовують для виготовлення «вічної» хімічної апаратури, а також протезів, які добре вживлюються в людський організм. Зі сплавів ніобію з оловом виробляють матеріали, що мають надпровідникові властивості.

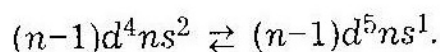
Сполуки ванадію використовують як каталізатори у виробництві сірчаної кислоти, під час окиснення спирту, гідрогенізації олефінів, добування фталевого ангідриду, оцтової кислоти.

Карбіди ніобію й танталу є дуже твердими і термостійкими матеріалами. Вироби з них виготовляють методами порошкової металургії.

7.4. d-ЕЛЕМЕНТИ VI ГРУПИ

Загальна характеристика d-елементів VI групи

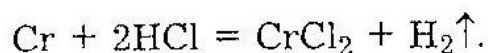
До d-елементів VI групи належать хром Cr, молібден Mo і вольфрам W. Внаслідок можливого «провалювання» одного електрона на $(n-1)d$ -підрівень в атомах цих елементів реалізуються дві близькі за енергією конфігурації:



Наприклад, для атома W цей перехід потребує затрат енергії всього 33 кДж/моль.

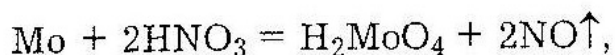
Друга з цих електронних конфігурацій стійкіша для атомів хрому і молібдену, перша — для вольфраму. «Провалювання» електрона не впливає істотно на значення ступенів окиснення чи на інші властивості цих елементів. Ступені окиснення, як і в інших d-елементів, змінюються від +2 до значення, яке дорівнює сумі $(n-1)d$ - та ns -електронів, тобто до 6. Ступені окиснення цих елементів мають значення +2, +3, +4, +5 і +6. Для хрому найхарактерніші ступені окиснення +2, +3 і +6, причому два останні з них є досить стійкими; для молібдену і вольфраму найхарактернішим є ступінь окиснення +6.

Хімічні властивості. Хром додатково пасивується азотною кислотою, але розчиняється в соляній і розбавленому розчині сірчаної кислоти. Реакції йдуть із самоприскоренням, що пояснюють поступовим руйнуванням оксидної плівки. Хром витісняє водень і переходить у найнижчий ступінь окиснення +2:



Молібден і вольфрам не витісняють водню з кислот, незважаючи на від'ємні значення стандартних електродних потенціалів, що відповідають стану рівноваги $\text{Me}^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Me}$. Молібден і особливо вольфрам стійкі проти дії багатьох кислот.

Молібден повільно реагує з азотною кислотою:



швидше - з царською горілкою та сумішшю азотної і сірчаної кислот. В усіх цих випадках молібден окиснюється до сполук молібдену(VI).

Застосування

Головне застосування хрому — це легування сталей. Сталі, які містять понад 13 % Cr, є *нержавіючими*. За меншого вмісту хрому сталь стає дуже твердою і міцною, тому інструментальні й жаростійкі сталі зазвичай містять хром. Сплав, що містить 30 % Cr, 5 % Al, 0,5 % Si (решта — залізо), стійкий на повітрі до температури 1300 °C. Сплав нікелю з хромом (20 % Cr) використовують для виготовлення електронагрівних приладів.

Для захисту сталі від корозії і надання виробам красивого дзеркального блиску використовують процес хромування, тобто нанесення шару хрому на поверхню виробів.

Молібден і вольфрам є також цінними легуючими добавками до сталей. Вони настільки підвищують її твердість і міцність, що їх використовують для виготовлення броні та гарматних стволів.

Металічний молібден — цінний матеріал для електровакуумної техніки. Значну кількість вольфраму, що добувається, використовують для виготовлення ламп та іншої освітлювальної

апаратури. Щорічно в світі виготовляють кілька мільярдів електричних ламп.

Молибден і вольфрам застосовують для виготовлення нагрівальних приладів. Трубчасті печі з молибденовою обмоткою в безкисневому середовищі здатні підтримувати температуру 1400 °С, а з вольфрамовим нагрівником — 2500 °С.

Карбіди WC і MoC дуже тверді, їх добавляють до інструментальних сталей. Сплав WC з кобальтом, виготовлений методом порошкової металургії (*побідит*), є надтвердим сплавом, що за твердістю наближається до алмазу. Цей сплав використовують для виготовлення різальних інструментів.

Дедалі більшого практичного значення набувають композиційні матеріали, наприклад *кермети* (кераміка + метал), зокрема матеріал, що містить 72 % Cr і 28 % Al₂O₃.

Широко застосовують сполуки хрому, молибдену і вольфраму. Дихромат калію використовують як окисник в органічних синтезах і хімічному аналізі.

Оксид хрому CrO₃ використовують для добування чистого хрому, а також як компонент самотвердіючих формувальних сумішей з технічними лігносульфонатами в ливарному виробництві. Дихромат Na₂Cr₂O₇ · 2H₂O застосовують як протраву перед нанесенням барвників на тканини, галун KCr(SO₄)₂ · 12H₂O — при дубленні шкіри. Солі хрому(II) використовують як відновники в газовому аналізі, а також при кубовому фарбуванні. Оксид хрому(III) і деякі нерозчинні хромати застосовують під час виготовлення пігментів для лаків і фарб.

Багато сполук хрому, молибдену і вольфраму використовують як каталізатори.

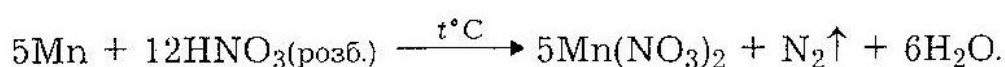
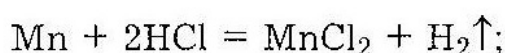
Сульфід молибдену MoS₂ є дуже важливим напівпровідниковим матеріалом, крім того, його застосовують як тверде мастило для рухомих електричних контактів, а також деталей, що працюють за підвищених температур.

Загальна характеристика *d*-елементів VII групи

До *d*-елементів VII групи належать манган Mn, технецій Tc та реній Re. На валентних підрівнях атомів цих елементів розміщено по 7 електронів: електронна конфігурація валентних підрівнів атомів в основному стані $(n-1)d^5ns^2$.

Найнижчий характерний ступінь окиснення +2 виникає, коли атом віддає два *ns*-електрони з останнього енергетичного рівня, далі в міру віддавання $(n-1)d$ -електронів ступінь їх окиснення поступово зростає до +7. Як і в підгрупах інших *d*-елементів, з

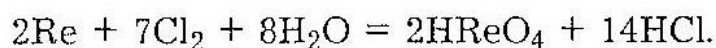
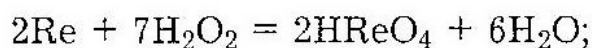
Хімічні властивості. У ряду Mn — Tc — Re хімічна активність елементів значно послаблюється. Манган є сильним відновником, активним металом, у ряду електрохімічних потенціалів розміщений до водню, і навіть до цинку. При цьому його хімічні властивості значною мірою залежать від ступеня чистоти, оскільки навіть незначна кількість домішок істотно змінює його реакційну здатність. Він швидко реагує із соляною і розбавленим розчином сірчаної кислоти з витісненням водню і повільно — з азотною кислотою, що зумовлено утворенням на поверхні металу захисної оксидної плівки. В усіх випадках утворюються солі мангану(II):



Технецій і реній не витісняють водень з кислот, розчиняються в кислотах-окисниках, які переводять ці метали в найстійкіший ступінь окиснення +7, наприклад:



Реній, на відміну від мангану і технецію, здатний також під час нагрівання розчинятися в концентрованому розчині пероксиду водню (*пергідролі*) та хлорній або бромній воді:



Застосування

Найбільше значення серед *d*-елементів VII групи має манган. Його у великих кількостях застосовують як добавку до сталі, чим поліпшують її властивості.

Манган міцніше зв'язує сірку, ніж залізо (для MnS ΔG_f^0 становить -218 кДж/моль, для FeS — -101 кДж/моль), тому сірка сполучається з манганом у MnS, який не розчиняється у рідкій сталі і переходить у шлак. Тим самим вдається запобігти утворенню кристалів сульфиду заліза, які розміщуються між кристалами заліза і значно зменшують міцність сталі. Манган, що залишається в сталі, значно підвищує її міцність. Крім сірки манган зв'язує інші небажані домішки в сталі (кисень, азот та ін.).

Вміст мангану в сталях зазвичай становить 0,3—14 %. Манганові сталі застосовують у тому разі, коли потрібна підвищена стійкість виробів проти ударів і стирання.

У техніці також застосовують багато інших сплавів мангану. Зі сплавів алюмінію з манганом виготовляють дуже сильні магніти. Електричний опір сплаву *манганіну* (12 % Mn, 3 % Ni, 85 % Cu) майже не залежить від температури, тому його застосовують для виготовлення деяких вимірювальних приладів.

Оксид мангану(IV) MnO_2 широко застосовують як окисник у хімічних джерелах струму. Перманганат калію $KMnO_4$ використовують як окисник в органічних синтезах, аналітичній хімії, медицині. Сполуки мангану входять до складу ряду каталізаторів. Наприклад, сполуки мангану прискорюють висихання олійних фарб, тобто окиснення їх киснем повітря.

Сполуки технецію мають властивості інгібіторів, але застосуванню технецію перешкоджає його помітна радіоактивність.

Реній має дуже цінні властивості: тугоплавкість, високу механічну міцність, корозійну стійкість, однак застосування ренію поки що обмежується його високою вартістю. Реній застосовують у приладобудуванні, радіоелектронній техніці, а також як каталізатор низки хімічних процесів.

Загальна характеристика *d*-елементів VIII групи

До *d*-елементів VIII групи належать залізо Fe, кобальт Co, нікель Ni, рутеній Ru, родій Rh, паладій Pd, осмій Os, іридій Ir, платина Pt.

Добування. У промисловості у великих кількостях добувають сплави заліза — чавун і сталь. За обсягами виробництва металічне залізо майже в 15 разів переважає всі інші метали разом узяті. Питання виробництва чавуну і сталі є предметом спеціальної галузі — чорної металургії, тому лише коротко розглянемо хімічні процеси, що лежать в основі добування чавуну і сталі.

Переважає застосування в промисловості має *сталь* — сплав заліза, в якому масова частка вуглецю не перевищує 2 % (зазвичай до 1 %).

Найчастіше сталь добувають у два етапи: спочатку в доменній печі виплавляють *чавун* — сплав заліза, що містить 3–4 % вуглецю, потім з нього одержують сталь, видаляючи надлишок вуглецю, деякі шкідливі домішки і додаючи легуючі компоненти. Для добування сталі із чавуну застосовують різні способи: *конверторний, мартенівський, електрометалургійний*.

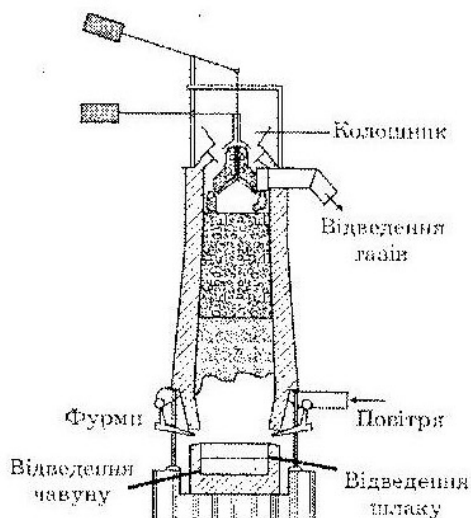
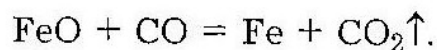
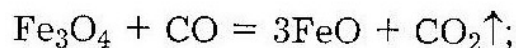
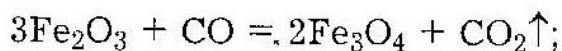


Рис. 7.15. Принципова схема доменної печі

киснем повітря з утворенням CO_2 , який далі вступає в реакцію з коксом і перетворюється на CO . Останній поступово відновлює оксиди заліза до металу:

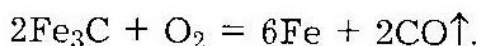
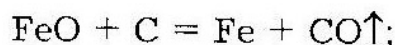
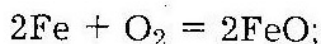


Внаслідок перебігу цих реакцій утворюється губчасте залізо, яке плавиться в зоні горіння коксу. Силіцій, манган, фосфор і деякі інші елементи, що містяться в шихті,

відновлюються вуглецем і розчиняються в рідкому залізі. Залізо частково реагує з неметалами з утворенням сполук Fe_3C , Fe_3Si , Fe_3P , FeS та ін. Карбонат кальцію розкладається на CO_2 та оксид кальцію, який реагує із SiO_2 та іншими кислотними (або амфотерними) оксидами, що як домішки містяться в компонентах шихти. Ці сполуки утворюють шлак. Рідкий шлак і рідкий чавун не змішуються між собою і легко розділяються завдяки різній густині.

Конверторний спосіб. Під час добування сталі конверторним способом, який у 1856 р. розробив англійський винахідник Г. Бессемер (1813–1898), як окисник застосовують кисень повітря (повітря часто збагачують киснем). Для реалізації цього способу використовують спеціальний *конвертор* (рис. 7.16) — велику металеву посудину, яка може повертатися навколо горизонтальної осі та має у дні низку отворів, крізь які можна нагнати повітря. Після завантаження в конвертор потрібної порції рідкого чавуну (безпосередньо з доменної печі) крізь метал пропускають струмінь повітря.

Під час продування повітря крізь розплавлений чавун відбуваються такі процеси:



Окиснюються і видаляються також такі шкідливі домішки, як фосфор і сірка. Видаленню цих елементів сприяє додавання CaO

за *томасівським* способом, який запропонував англійський металург С. Д. Томас (1850–1885):

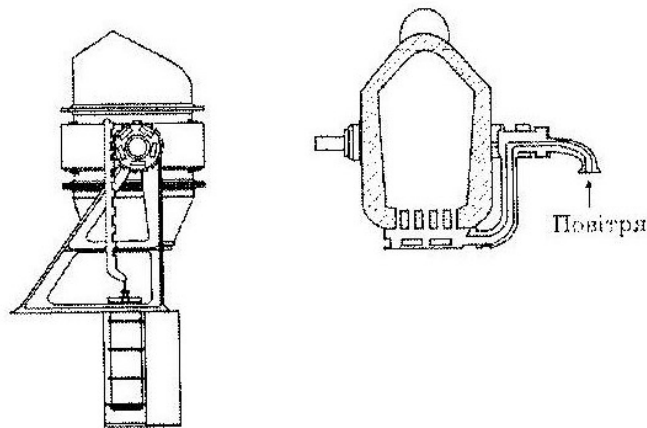
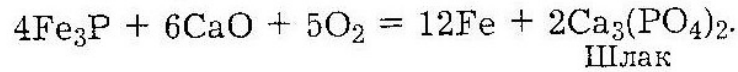
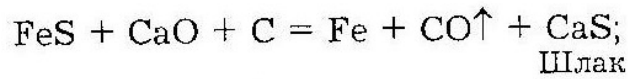


Рис. 7.16. Схема конвертора для виплавлення сталі

Шлак, що утворюється (*томасшлак*), утилізують, подрібнюють і використовують як фосфорне добриво.

У разі інтенсивного вигорання в чавуні вуглецю, силіцію та мангану (а також частини самого заліза) спостерігається великий конус полум'я над отвором конвертора. Після закінчення процесу (про що свідчить зміна зовнішнього вигляду полум'я), конвертор нахиляють і розплавлене залізо виливають.

Мартенівський спосіб добування сталі був запропонований у 1864 р. французьким металургом П. Мартеном (1824–1915).

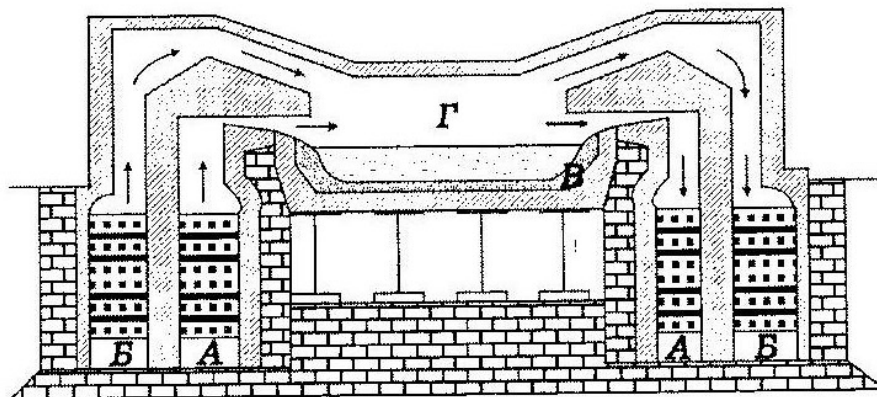
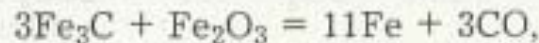


Рис. 7.17. Схема мартенівської печі

У разі добування сталі у мартенівських печах (рис. 7.17) до чавуну додають металевий брухт, легуючі добавки і високоякісну руду. Необхідної для плавлення металу температури досягають спалюванням горючих газів у надлишку повітря над розплавленим металом. Окисником вуглецю та шкідливих домішок є оксид заліза, що міститься у руді:



або кисень повітря.

Горючий газ (А) та повітря (Б), що подаються до мартенівської печі, спочатку нагрівають у теплообмінних камерах (на рис. 7.17 вони розміщені зліва). Далі вони змішуються і згоряють над шихтою або розплавленим металом (Г), причому газу внаслідок згоряння нагрівають теплообмінні камери А і Б, розміщені в правій частині мартенівської печі. Після того як ці камери достатньо нагріються, потік газів змінюють на зворотний. Залежно від характеру домішок, що містяться у чавуні, футеровку поду мартенівської печі В роблять «кислою» або «основною».

Перевагою конверторного способу добування сталі є його висока швидкість (процес перетворення чавуну на сталь закінчується за 10–15 хв, за мартенівським способом — за кілька годин). Крім того, в разі застосування конверторного способу не витрачається паливо.

Обмеження використання конверторного способу зумовлені тим, що чавун має містити чітко визначену кількість компонентів (Si та ін.), під час окиснення яких може виділятися кількість теплоти, достатня для підтримання необхідної температури в конверторі; крім того, у конверторному процесі не повністю видаляється сірка, тому у вихідному чавуні вміст сірки не повинен перевищувати 0,05 %.

Мартенівський спосіб дає змогу переробляти металевий брухт, при цьому маса сталі, що виплавляється, більша за масу вихідного чавуну; завдяки значній тривалості мартенівського способу можна точно регулювати склад сталі.

Пряме відновлення. Нині система переробки залізних руд через стадію доменного процесу визнана застарілою. Все більше підприємств у всьому світі поступово орієнтуються на одержання заліза з руд прямим відновленням. І хоча про повну та безумовну відмову від використання доменного процесу нині не йдеться, проте нові доменні печі ніде в світі вже не будують.

Для реалізації прямого відновлення заліза із залізної руди та незначної кількості коксу готують залізорудні окотки, які далі в спеціальних печах (рис. 7.18) обробляють повітрям, що містить домішки газоподібних відновників: природного газу (переважно CH_4), водяного газу ($\text{CO} + \text{H}_2$), водню:

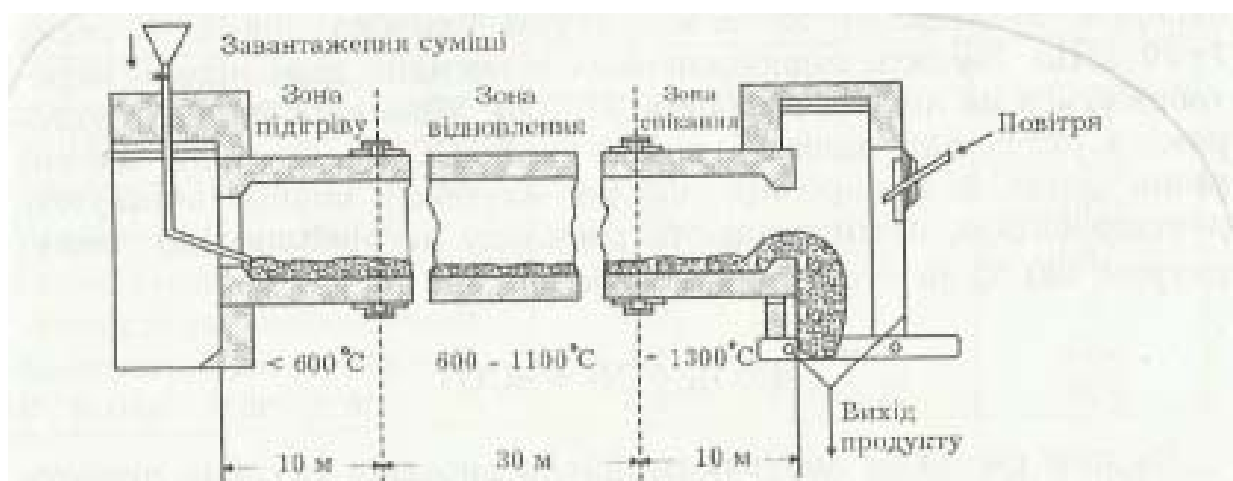


Рис. 7.18. Схема печі для прямого відновлення заліза

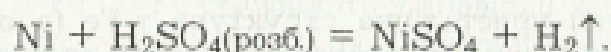
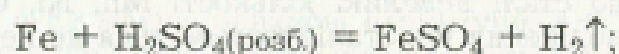
Відновлені окотки переплавляють в електропечах і відразу, обмінюючи чавун, одержують товарне залізо.

Метод прямого відновлення порівняно з доменним процесом значно менш вибагливий: він дає змогу використовувати низькосортну сировину (бідні за вмістом заліза руди, піритові недогарки, шлаки заводів з виплавляння міді тощо). Витрати на устаткування для цього методу також порівняно невеликі.

Добування чистого заліза. Для добування чистого заліза його оксид, що утворюється внаслідок термічного розкладу кисневмісних сполук заліза (нітрату, карбонату та ін.), відновлюють воднем; використовують також реакцію термічного розкладу карбонілу заліза.

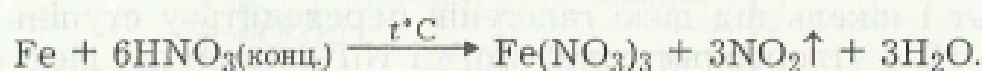
Хімічні властивості. Залізо, кобальт і нікель — метали середньої активності, їх активність дещо зменшується в ряду від заліза до нікелю. Склад продуктів реакції цих металів з окисниками здебільшого змінюється в зв'язку зі зменшенням стійкості ступеня окиснення +3 від заліза до нікелю.

Залізу, кобальту і нікелю в стані їхніх рівноваг з відповідними іонами Me^{2+} відповідають негативні електродні потенціали, тому вони витісняють водень із сильних кислот. У результаті реакцій утворюються солі металів(II):



Реакції заліза в реакціях з кислотами відбуваються швидше, ніж менш активних кобальту і нікелю.

Під дією на залізо концентрованих сірчаної або азотної кислот на поверхні металу утворюється щільна оксидна плівка, метал пасивується, реакція заліза з цими кислотами за звичайних умов не відбувається, тому концентровані H_2SO_4 і HNO_3 можна перевозити в залізних цистернах. У разі значного нагрівання залізо реагує з цими кислотами, які є достатньо сильними окисниками, щоб перевести залізо у ступінь окиснення +3 [під дією концентрованої сірчаної кислоти утворюються сульфати заліза(II) і заліза(III)]:



Застосування

Сплави заліза — чавун і сталь виплавляють у світі мільйонами тонн. Найбільше чавуну і сталі застосовують у машинобудуванні як конструкційні матеріали. Їх також використовують для виготовлення сантехнічного обладнання, газо- і нафтопроводів та в інших галузях.

Нікель використовують здебільшого як легуючу добавку до сталі. Нержавіючі сталі разом із хромом містять близько 10 % нікелю. Кобальт також є компонентом спеціальних сортів сталей.

Сплав кобальту з вольфрамом, який одержують методами порошкової металургії, належить до надтвердих сплавів (*побідит*). Цей сплав зберігає свою міцність навіть за температур до 1000 °С.

Сплав нікелю з хромом (*ніхром*) використовують для виготовлення електронагрівальних приладів.

Нанесенням шару металічного нікелю на сталь (*нікелюванням сталі*) її захищають від корозії.

Залізо, кобальт, нікель та їхні сполуки широко застосовують як каталізатори. Зокрема, губчасте залізо з добавками є ефективним каталізатором синтезу аміаку.

Високодисперсний нікель — це ефективний каталізатор гідрування.

Сполуки заліза і кобальту, нанесені на високодисперсні алюмосилікатні (або інші) носії, є каталізаторами перетворення CO і H₂ на ненасичені вуглеводні.

Оксид Fe₂O₃ та його похідні (ферити) використовують як магнітні матеріали, втім числі для виготовлення магнітофонних стрічок, а також як пігменти для виготовлення олійних фарб. Оксид заліза Fe₃O₄ застосовують для виготовлення анодів для деяких електрохімічних виробництв.

**ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНИХ
ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ ТА ЗАКОНОДАВЧО-НОРМАТИВНИХ
АКТІВ**

ОСНОВНА ЛІТЕРАТУРА

1. О.І.Буря, М.Ф.Повхан, О.П.Чигвінцева, Н.М.Антрапцева. Загальна хімія - Дніпропетровськ: Наука і освіта, 2002 – 307с.
1. Н.В.Романова. Загальна та неорганічна хімія. – К. : Вища школа, 1999, 480с.
2. В.В.Григор'єва, В.М. Самійленко., А.М.Сич Загальна хімія. – К.: Вища школа, 1991г. – 431с.
4. О.М Степаненко, Л.Г. Рейтер, В.М. Ледовських, С.В. Іванов. Загальна та неорганічна хімія – К. : Педагогічна преса, 2002 рік, ч.І – 520 с., ч.ІІ – 784 с.
5. М.Ф. Повхан та ін. Загальна хімія. Лабораторний практикум. – К.: Видав. центр НАУ, 2002. – 205с.
6. Н.Л.Глінка. Задачи и упражнения по общей химии. – Л.: Химия, 1986. 272с
7. С.А.Неділько, П.П.Попель. Загальна та неорганічна хімія. Задачі та вправи. К.: Вища школа, 2002 - 249с.
8. Ахметов Н.С.Общая и неорганическая химия.- М.: Высшая школа, 1988.- 640 с.
9. Вступ до хімічної номенклатури / О.А. Голуб, М.Ю. Корнілов, В.В. Скопенко та ін. – К.: Школяр, 1997. – 48 с.
10. М.Л. Глінка. Загальна хімія. – К.: Вища школа, 1982. – 608с.

ДОДАТКОВА ЛІТЕРАТУРА

1. В.В.Скопенко, В.В. Григор'єва. Найважливіші класи неорганічних сполук. – К.: Либідь, 1996, 152с.
2. Л.М.Гирля. Методичні вказівки до виконання лабораторних робіт з хімії для студентів факультету механізації сільського господарства – Миколаїв: МДАА,2000, 58с.
3. Л.М.Гирля, Н.М.Абрамова. Методичні вказівки для контролю знань з хімії (модуль І та модуль ІІ) студентам І курсу – Миколаїв: МДАА,2002, 42с.

4. Н.Б.Любимова. Вопросы и задачи по общей и неорганической химии. – М.: Высшая школа, 1990, 351с.
5. Л.М. Гирля, Н.М. Абрамова. Методичні рекомендації для самостійної роботи з хімії. – Миколаїв. МДАУ, 2003. 57 с.
6. О.С.Зайцев. Задачи и вопросы по неорганической химии.- М.: Химия, 1985. – 34 с.
7. А.Г. Хомченко. Сборник задач по общей химии. – М.: Высшая школа, 1988. – 206