

**Н. В. РОМАНОВА**

0001-01 000  
000

**ЗАГАЛЬНА  
ТА НЕОРГАНІЧНА  
ХІМІЯ**

Підручник для студентів  
вищих навчальних закладів

*Затверджено Міністерством освіти України*

КИЇВ  ІРПІНЬ

1998

ББК 24.1я 73  
Р69

ХІМІЯ

Затверджено Міністерством освіти України  
(лист № 1/12-41 від 20.01.94)

Рецензенти: *І. С. Телегус*, канд. хім. наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Львівського державного університету ім. І. Франка;  
*Ю. Л. Зуб*, канд. хім. наук, завідувач кафедри хімії Національного університету «Кієво-Могилянська академія»

ВІДЗВУТО ВІД ХАНРУДАТІ  
ВІДЗВУТО ХІМІКІВ НАВЧАЛЬНИХ ЗАКЛАДІВ

Р69 **Романова Н. В.**  
Загальна та неорганічна хімія: Підручник для студентів виш. навч. закладів.— Київ; Ірпінь: ВТФ «Перун», 1998.— 480 с.  
ISBN 966-569-106-6

Викладено теоретичні основи загальної та неорганічної хімії: атомно-молекулярна теорія, періодичний закон Д. І. Менделєєва, будова атома, хімічний зв'язок, енергетика і напрямленість хімічних процесів, кінетика хімічних реакцій, властивості розчинів, природа якісно-відновних процесів та їх застосування. Розглянуто властивості металів, закономірності комплексоутворення, систематику координаційних сполук, властивості та способи добування простих речовин і хімічних сполук за всіма групами періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва.

Для студентів вищих навчальних закладів.

ББК 24.1я 73

© ВТФ «Перун», 1998  
© Н. В. Романова, 1998

ISBN 966-569-106-6

## ЗМІСТ

Вступ	8
<b>Частина I. Загальна хімія</b>	
<i>Розділ 1. Атомно-молекулярне вчення</i>	
§ 1.1. Значення атомно-молекулярного вчення як фундаменту сучасної хімії	12
§ 1.2. Хімічний елемент	15
§ 1.3. Основні закони хімії	18
§ 1.4. Визначення молекулярних мас речовин	21
§ 1.5. Встановлення формул хімічних сполук. Рівняння хімічних реакцій та стехіометричні розрахунки	24
<i>Розділ 2. Періодичний закон Д. І. Менделєєва</i>	
§ 2.1. Історія відкриття періодичного закону Д. І. Менделєєва	27
§ 2.2. Періодична система елементів	30
<i>Розділ 3. Розвиток періодичного закону Д. І. Менделєєва і будова атома</i>	
§ 3.1. Ранні уявлення про складність структури атома	32
§ 3.2. Квантова механіка і корпускулярно-хвильовий дуалізм випромінювання	36
§ 3.3. Багатоелектронні атоми. Електронні формули	45
§ 3.4. Деякі властивості та енергетичні характеристики атомів	52
§ 3.5. Магнітні властивості атомів	55
§ 3.6. Вплив електронної будови атомів на властивості елементів	57
§ 3.7. Значення періодичного закону та періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва	62
§ 3.8. Радіоактивність. Атомне ядро	63
<i>Розділ 4. Хімічний зв'язок і будова молекул</i>	
§ 4.1. Утворення та типи хімічного зв'язку	72
§ 4.2. Ковалентний зв'язок. Метод валентних зв'язків	73
§ 4.3. Неполарний і полярний ковалентний зв'язок	77
§ 4.4. Механізми утворення ковалентного зв'язку	79
§ 4.5. Напрявленість ковалентного зв'язку	82
§ 4.6. Гібридизація атомних електронних орбіталей	85
§ 4.7. Метод молекулярних орбіталей	89
§ 4.8. Йонний зв'язок	97
§ 4.9. Поняття про ступінь окиснення	100
§ 4.10. Водневий зв'язок	102
§ 4.11. Металічний зв'язок	104
§ 4.12. Сили міжмолекулярної взаємодії	105
§ 4.13. Агрегатний стан речовини	106

<i>Розділ 5. Енергетика і напрямленість хімічних процесів</i>	111	<i>Розділ 3. Елементи головної підгрупи VI групи (підгрупа Оксигену)</i>	
§ 5.1. Внутрішня енергія та ентальпія. Закон Гесса і термохімічні розрахунки	111	§ 3.1. Загальна характеристика елементів підгрупи Оксигену	227
§ 5.2. Ентропія, енергія Гіббса та напрямленість процесів	117	§ 3.2. Оксиген та кисень. Загальна характеристика і методи добування кисню	228
<i>Розділ 6. Хімічна кінетика і хімічна рівновага</i>		§ 3.3. Властивості кисню та сполук Оксигену	231
§ 6.1. Швидкість хімічної реакції	121	§ 3.4. Пероксиди	233
§ 6.2. Залежність швидкості реакції від концентрації реагуючих речовин	122	§ 3.5. Озон	235
§ 6.3. Вплив температури на швидкість реакції	124	§ 3.6. Сульфур. Добування і властивості сірки	237
§ 6.4. Ланцюгові реакції	126	§ 3.7. Сірководень. Сульфіди	239
§ 6.5. Каталіз	127	§ 3.8. Оксигеновмісні сполуки Сульфуру	241
§ 6.6. Хімічна рівновага	129	§ 3.9. Сульфатна кислота	245
<i>Розділ 7. Класифікація та номенклатура неорганічних сполук</i>		§ 3.10. Селен, Телур, Полоній	248
§ 7.1. Класифікація неорганічних сполук	134	<i>Розділ 4. Елементи головної підгрупи V групи (підгрупа Нітрогену)</i>	
§ 7.2. Оксиди	134	§ 4.1. Загальна характеристика елементів підгрупи Нітрогену	252
§ 7.3. Основи	137	§ 4.2. Нітроген. Добування і властивості азоту	253
§ 7.4. Кислоти	138	§ 4.3. Гідрогеновмісні сполуки Нітрогену	255
§ 7.5. Амфотерні гідроксиди	140	§ 4.4. Оксигеновмісні сполуки Нітрогену	260
§ 7.6. Солі	141	§ 4.5. Колообіг Нітрогену в природі	267
§ 7.7. Солеподібні бінарні сполуки	145	§ 4.6. Фосфор. Добування і властивості фосфору	268
§ 7.8. Галоген- і тіоангідриди	145	§ 4.7. Оксигеновмісні сполуки Фосфору	271
§ 7.9. Металіди (інтерметаліди)	146	§ 4.8. Застосування фосфору та сполук Фосфору	274
<i>Розділ 8. Вода. Розчини</i>		§ 4.9. Арсен, Стибій, Бісмут. Добування і властивості арсену, стибію, бісмуту	275
§ 8.1. Вода	147	<i>Розділ 5. Елементи головної підгрупи IV групи (підгрупа Карбону)</i>	
§ 8.2. Розчини. Характеристика розчинів та способи вираження їхнього складу	151	§ 5.1. Загальна характеристика елементів підгрупи Карбону	280
§ 8.3. Властивості розбавлених розчинів неелектролітів	155	§ 5.2. Карбон. Алотропні видозміни Карбону та хімічні властивості його сполук	281
§ 8.4. Колоїдні системи	160	§ 5.3. Оксигеновмісні сполуки Карбону	285
<i>Розділ 9. Розчини електролітів</i>		§ 5.4. Сульфуро- і нітрогеновмісні сполуки Карбону	289
§ 9.1. Теорія електролітичної дисоціації. Ступінь електролітичної дисоціації	164	§ 5.5. Паливо та його види	291
§ 9.2. Рівновага в розчинах слабких електролітів	171	§ 5.6. Силіцій. Добування і властивості силіцію	293
§ 9.3. Добуток розчинності	173	§ 5.7. Гідрогено- і галогеновмісні сполуки Силіцію	294
§ 9.4. Дисоціація води. Водневий показник	175	§ 5.8. Оксигеновмісні сполуки Силіцію	296
§ 9.5. Буферні розчини	177	§ 5.9. Германій, Станум, Плюмбум. Добування та властивості германію, стануму, плюмбуму	299
§ 9.6. Гідроліз солей	178	§ 5.10. Оксиди і гідроксиди елементів підгрупи Германію	303
<i>Розділ 10. Окисно-відновні реакції. Основи електрохімії</i>		§ 5.11. Галогеніди та сульфіди елементів підгрупи Германію	305
§ 10.1. Окисно-відновні реакції	182	<i>Розділ 6. Елементи головної підгрупи VIII групи (інертні газів)</i>	
§ 10.2. Гальванічний елемент. Електродні потенціали	189	§ 6.1. Загальна характеристика інертних газів	306
§ 10.3. Ряд електрохімічних потенціалів металів	197	§ 6.2. Фізичні та хімічні властивості інертних газів	308
§ 10.4. Електроліз	198	<i>Розділ 7. Загальні властивості металів. Сплави</i>	
<b>Частина II. Неорганічна хімія</b>		§ 7.1. Загальна характеристика металів	312
<i>Розділ 1. Гідроген та водень</i>		§ 7.2. Фізичні властивості металів	312
§ 1.1. Загальна характеристика і методи добування	204	§ 7.3. Хімічні властивості металів	315
§ 1.2. Властивості і застосування	205		
<i>Розділ 2. Елементи головної підгрупи VII групи (підгрупа галогенів)</i>			
§ 2.1. Загальна характеристика елементів підгрупи галогенів	209		
§ 2.2. Властивості Флуору та його сполук	211		
§ 2.3. Хлор у природі. Добування і властивості хлору	215		
		§ 2.4. Хлороводень. Хлориди	217
		§ 2.5. Оксигеновмісні сполуки Хлору	218
		§ 2.6. Бром. Йод. Властивості сполук Броду і Йоду	222

§ 7.4. Корозія металів . . . . .	316	§ 14.5. Порівняльна характеристика елементів головної і побічної підгруп III групи . . . . .	402
§ 7.5. Природні сполуки металів. Добування металів . . . . .	319	<i>Розділ 15. Елементи побічної підгрупи IV групи (підгрупа Титану)</i>	
§ 7.6. Сплави . . . . .	320	§ 15.1. Загальна характеристика елементів підгрупи Титану . . . . .	404
<i>Розділ 8. Елементи головної підгрупи I групи (лужні метали)</i>		§ 15.2. Титан та його аналоги. Добування і застосування . . . . .	405
§ 8.1. Загальна характеристика елементів лужних металів . . . . .	324	§ 15.3. Хімічні властивості елементів підгрупи Титану. Добування і застосування сполук елементів підгрупи Титану . . . . .	406
§ 8.2. Лужні метали. Добування, властивості і застосування лужних металів . . . . .	326	§ 15.4. Порівняльна характеристика елементів головної і побічної підгруп IV групи . . . . .	410
§ 8.3. Гідроксиди лужних металів . . . . .	329	<i>Розділ 16. Елементи побічної підгрупи V групи (підгрупа Ванадію)</i>	
§ 8.4. Солі лужних металів . . . . .	330	§ 16.1. Загальна характеристика елементів підгрупи Ванадію . . . . .	412
<i>Розділ 9. Елементи головної підгрупи II групи</i>		§ 16.2. Добування і застосування елементів підгрупи Ванадію . . . . .	413
§ 9.1. Загальна характеристика елементів головної підгрупи II групи . . . . .	331	§ 16.3. Хімічні властивості елементів підгрупи Ванадію . . . . .	415
§ 9.2. Поширення у природі. Добування простих речовин . . . . .	333	§ 16.4. Порівняльна характеристика елементів головної і побічної підгруп V групи . . . . .	419
§ 9.3. Властивості і застосування елементів головної підгрупи II групи . . . . .	334	<i>Розділ 17. Елементи побічної підгрупи VI групи (підгрупа Хрому)</i>	
§ 9.4. Оксиди та гідроксиди елементів головної підгрупи II групи . . . . .	337	§ 17.1. Загальна характеристика елементів підгрупи Хрому . . . . .	420
§ 9.5. Солі елементів головної підгрупи II групи . . . . .	339	§ 17.2. Хром. Добування і властивості хрому . . . . .	421
§ 9.6. Твердість води та методи її усунення . . . . .	340	§ 17.3. Молібден і Вольфрам. Добування і властивості молібдену і вольфраму . . . . .	426
<i>Розділ 10. Елементи головної підгрупи III групи</i>		§ 17.4. Порівняльна характеристика елементів головної і побічної підгруп VI групи . . . . .	429
§ 10.1. Загальна характеристика елементів головної підгрупи III групи . . . . .	342	<i>Розділ 18. Елементи побічної підгрупи VII групи (підгрупа Мангану)</i>	
§ 10.2. Бор. Добування і властивості . . . . .	344	§ 18.1. Загальна характеристика елементів підгрупи Мангану . . . . .	431
§ 10.3. Алюміній. Добування і властивості . . . . .	348	§ 18.2. Манган. Добування і властивості мангану . . . . .	432
§ 10.4. Елементи підгрупи Галію . . . . .	352	§ 18.3. Технецій і Реній. Добування і властивості технецію і ренію . . . . .	437
<i>Розділ 11. Комплексні сполуки</i>		§ 18.4. Порівняльна характеристика елементів головної і побічної підгруп VII групи . . . . .	440
§ 11.1. Основні положення координаційної теорії . . . . .	355	<i>Розділ 19. Елементи побічної підгрупи VIII групи (родина Феруму та платинові метали)</i>	
§ 11.2. Дисоціація комплексних сполук . . . . .	358	§ 19.1. Загальна характеристика елементів родини Феруму та платинових металів . . . . .	441
§ 11.3. Основні типи і номенклатура комплексних сполук . . . . .	359	§ 19.2. Родина Феруму. Добування металів родини Феруму . . . . .	442
§ 11.4. Просторова будова та ізомерія комплексних сполук . . . . .	363	§ 19.3. Фізичні властивості і застосування металів родини Феруму . . . . .	445
§ 11.5. Природа хімічного зв'язку в комплексних сполуках . . . . .	366	§ 19.4. Хімічні властивості металів родини Феруму . . . . .	446
<i>Розділ 12. Елементи побічної підгрупи I групи (підгрупа Купруму)</i>		§ 19.5. Родина платинових металів. Добування платинових металів . . . . .	451
§ 12.1. Загальна характеристика елементів підгрупи Купруму . . . . .	368	§ 19.6. Фізичні властивості і застосування платинових металів . . . . .	453
§ 12.2. Купрум. Добування і властивості сполук Купруму . . . . .	370	§ 19.7. Хімічні властивості платинових металів . . . . .	454
§ 12.3. Аргентум. Добування і властивості сполук Аргентуму . . . . .	373	<i>Розділ 20. Заключний огляд елементів . . . . .</i>	457
§ 12.4. Аурум. Добування і властивості сполук Ауруму . . . . .	376	Список рекомендованої літератури . . . . .	465
§ 12.5. Порівняльна характеристика елементів головної і побічної підгруп I групи . . . . .	378	Іменний покажчик . . . . .	466
<i>Розділ 13. Елементи побічної підгрупи II групи (підгрупа Цинку)</i>		Предметний покажчик . . . . .	468
§ 13.1. Загальна характеристика елементів підгрупи Цинку . . . . .	380		
§ 13.2. Цинк. Добування і властивості цинку . . . . .	381		
§ 13.3. Кадмій. Добування і властивості кадмію . . . . .	383		
§ 13.4. Меркурій. Добування і властивості ртуті . . . . .	385		
§ 13.5. Порівняльна характеристика елементів головної і побічної підгруп II групи . . . . .	388		
<i>Розділ 14. Елементи побічної підгрупи III групи</i>			
§ 14.1. Загальна характеристика елементів побічної підгрупи III групи . . . . .	389		
§ 14.2. Елементи побічної підгрупи III групи . . . . .	390		
§ 14.3. Родина лантанодів . . . . .	394		
§ 14.4. Родина актиноідів . . . . .	397		



## Вступ

Хімія належить до природничих наук, які вивчають матеріальний світ у всій різноманітності його існування і перетворень. Предметом природничих наук є матерія і рух у їх нерозривній єдності.

*Матерія* — це філософська категорія для позначення безлічі всіх існуючих у світі об'єктів і систем, загальної основи всіх явищ, властивостей, зв'язків та відношень. Формами буття і розвитку матерії є *рух, простір і час*. Джерело руху матерії міститься в ній самій як внутрішня спірність предметів і явищ. Простір виражає співіснування і відокремленість матеріальних об'єктів один від одного, їхні розміри, тип симетрії, порядок розміщення. Час характеризує послідовність явищ, тривалість, швидкість матеріальних процесів. Універсальними властивостями матерії є її нестворюваність і незнищуваність, структурність, взаємоперетворюваність і суперечливість, вічність існування у часі, нескінченність у просторі.

Основні види матерії — це *речовина* (вода, повітря, земля, вугілля, водень, електрони, нейтрони тощо) і *поле* (електромагнітне, гравітаційне, ядерне та інші поля, різні мікрочастинки, які не мають маси спокою).

Основна властивість матерії — її *здатність рухатись, змінюватись*. Рух, як постійна зміна, властивий матерії в цілому і кожній найдрібнішій її частинці. На різних стадіях організації матерії її видам притаманна своя форма руху. Наприклад, взаємодія атомів з утворенням молекул відповідає хімічна форма руху матерії. Форми руху матерії різноманітні: механічні, хімічні, ядерні, електричні, біологічні, суспільні тощо. Одні форми руху можуть переходити в інші.

Певні ступені організації матерії з їх специфічними формами руху вивчають окремі природничі науки — фізика, хімія, біологія та ін.

Хімія вивчає хімічну форму руху матерії, тобто перетворення одних речовин на інші з утворенням нових молекул, кристалів, йонів, вільних радикалів тощо, а також склад і властивості речовин. *Речовиною* називають вид матерії, що має певні хімічні і фізичні властивості за даних умов. Параметри, що

характеризують фізичні властивості речовин (густина, температуру плавлення, розчинність тощо), називають *фізичними константами*. Тільки чиста речовина має сталі властивості. Речовини в природі у чистому стані практично не трапляються, здебільшого поширені суміші різних речовин.

Якщо у природі відбулась яка-небудь якісна зміна, то це означає, що змінився або хімічний склад, або форма руху, або те й інше, тобто відбулась кількісна зміна. Цей важливий висновок і відбиває один із основних законів діалектики — закон переходу кількісних змін у якісні. Отже, хімія вивчає речовини та їх перетворення.

*Неорганічна* хімія вивчає речовини неорганічної природи і властивості всіх елементів, *органічна* — речовини органічної природи, обов'язковим компонентом яких є Карбон, *загальна* — теоретичні основи системи знань про речовину і хімічні перетворення. Загальна хімія складається з чотирьох фундаментальних вчень: напрямленість хімічних процесів (хімічна термодинаміка) та їх швидкість (хімічна кінетика), теорія будови речовини, періодичність зміни властивостей елементів та їхніх сполук.

Хімія тісно пов'язана з фізикою і біологією, адже хімічні зміни завжди супроводжуються фізичними, а всі життєві процеси — безперервними хімічними перетвореннями речовин в організмі, обміном речовин між організмом і навколишнім середовищем.

Отже, хімія — наука, що вивчає речовини та процеси їх перетворення, які супроводжуються зміною їхнього складу і структури.

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

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

пояснити нові відкриття, кількість яких у той період зростала швидкими темпами, і тому стала на перешкоді розвитку науки.

Період розвитку хімії до XVIII ст. можна назвати передісторією хімічної науки. Науковою хімія стала лише після запровадження наукового підходу до вивчення речовин і створення першої матеріалістичної теорії. Хімія, як точна наука, виникла після того, як великим російським ученим М. В. Ломоносовим були теоретично розвинені атомно-молекулярні уявлення і сформульований закон збереження маси (1748 р.)

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

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

М. В. Ломоносов на основі фізичних і математичних методів створив логічно струнку й експериментально обґрунтовану атомістичну теорію. Праці М. В. Ломоносова послужили тому, що центром уваги вчених став атом.

Маса атомів, їхні властивості, здатність реагувати між собою з утворенням складних частинок (молекул), внутрішній зв'язок між атомами — об'єкти досліджень хімії XIX ст.

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

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

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

Нині досягнення хімії настільки великі, що практично немає такої сполуки, яку б не змогли синтезувати хіміки, знаючи її структурну формулу. Сучасна хімія нерозривно пов'язана з фізичними уявленнями про будову атома і молекули. Основними методами хімічних досліджень нині є: *термо-*

*динамічний*, який дає змогу передбачити принципову можливість перебігу реакції і визначає умови рівноваги; *структурний*, що дає змогу встановити внутрішню будову кристалів і молекул; *квантово-хімічний*, що пов'язує фізичну природу атомів і молекул з їхніми властивостями.

Хімія в житті людей відіграє винятково важливу роль. Вона забезпечує ріст матеріальних благ, синтез нових важливих матеріалів. Немає жодної галузі виробництва, де б не застосовувалась хімія чи її продукція. Піддаючи хімічній переробці природну сировину, добувають різноманітні промислові, сільськогосподарські, побутові вироби. А для цього потрібно знати хімічні закони перетворення речовин.

Розвиток хімічної промисловості — одна з найважливіших умов технічного прогресу. Хімічна промисловість виробляє синтетичні хімічно і корозійно стійкі полімерні матеріали, кількість яких зростає щоденно. Вони використовуються у промисловості, на транспорті, в будівництві, сільському господарстві, медицині, побуті тощо. Завдяки хімії створено вискоєфективне штучне хімічне паливо, конструкційні матеріали, різні термостійкі матеріали, надтверді і некородуючі сплави.

З розвитком хімії, зокрема з розробкою методів виявлення і визначення кількісного вмісту окремих мікроелементів у тканинах живих організмів тісно пов'язаний розвиток медицини. Завдяки успіхам хімії створюються не тільки різноманітні ліки, а й виготовляються замінники крові, деякі штучні органи.

Не може обійтись без хімії і сучасне сільське господарство, яке зобов'язує агрохімічні служби підвищити відповідальність за ефективне використання мінеральних добрив та інших засобів хімізації сільського господарства. Відповідальні завдання висуває перед хімічною наукою проблема охорони довкілля. Це, насамперед, створення безвідходних хімічних виробництв, розробка радикальних методів хімічного аналізу та очистки стічних і промислових вод. Усе прогресивне людство надає цим питанням першочергового значення.

# Частина I. Загальна хімія

## Розділ 1

### АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЕ ВЧЕННЯ

#### § 1.1. ЗНАЧЕННЯ АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЧЕННЯ ЯК ФУНДАМЕНТУ СУЧАСНОЇ ХІМІЇ

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

Після утвердження атомно-молекулярного вчення теоретична хімія змогла встановити відмінність між атомними, молекулярними та молярними масами еквівалентів, забезпечити можливість використання єдиних хімічних формул.

Частинки речовини перебувають у безперервному русі за будь-яких умов. Для більшості речовин такими частинками є молекули.

*Молекула — це найменша частинка речовини, яка має сталий склад і здатна зберігати основні хімічні властивості цієї речовини.*

Молекули простих речовин складаються з атомів одного хімічного елемента, а молекули складних речовин — з атомів різних елементів.

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

До складу молекул може входити різне число атомів, наприклад, молекули газів (крім інертних) в основному складаються з двох атомів, а молекули білків — з сотень тисяч атомів.

Розміри атомів виражаються величинами порядку десятих часток нанометра.

Абсолютні маси атомів і молекул дуже малі: маса атома найлегшого елемента (Гідрогену) становить  $1,67 \cdot 10^{-24}$  г, а маса атома одного з найважчих елементів — Плюмбуму —  $3,4 \cdot 10^{-22}$  г. Зрозуміло, що такими величинами оперувати незручно, тому в розрахунках використовують не абсолютні значення мас атомів, а відносні.

За одиницю вимірювання маси атомів англійський фізикохімік Дж. Дальтон запропонував прийняти масу атома найлегшого елемента — Гідрогену.

Деяко пізніше шведський хімік і мінералог Й. Я. Берцеліус за елемент порівняння запропонував взяти Оксиген, прийнявши масу його атома за 100. З 1960 р. вважають, що відносна атомна маса Оксигену дорівнює 16, а атомна маса Гідрогену — 1,008.

До 1960 р. існувало дві шкали атомних мас: фізична і хімічна.

В основу *фізичної шкали* було покладено значення атомної маси нукліда Оксигену  $^{16}\text{O}$ , що чисельно дорівнює 16, а в основу *хімічної шкали* — значення атомної маси природного Оксигену, який є сумішшю різних нуклідів, що чисельно також дорівнює 16. У 1960 р. Міжнародна спілка теоретичної і прикладної фізики, а в 1961 р. Міжнародна спілка теоретичної і прикладної хімії (IUPAC — International Union of Pure and Applied Chemistry) прийняли нову, єдину шкалу атомних мас, за якою маси атомів і молекул порівнюють із  $1/12$  маси нукліда Карбону  $^{12}\text{C}$ . Це зумовлено тим, що в цьому разі відносні атомні маси елементів набувають значень, найближчих до цілих чисел.

*Відносною молекулярною  $M_r$  (або атомною  $A_r$ ) масою речовини називають відношення маси молекули (або атома)  $m_0$  даної речовини до  $1/12$  маси атома Карбону-12  $m_{12\text{C}}$ :*

$$M_r = \frac{m_0}{\frac{1}{12} m_{12\text{C}}}$$

Символ  $M_r$ , запропонований ІЮПАК, свідчить про відносний характер молекулярної маси (*r — relative — відносний*).

Нині відносні атомні маси всіх хімічних елементів визначено досить точно. Додавши відносні маси атомів, які входять до складу молекули тієї чи іншої речовини, можна обчислити відносну молекулярну масу цієї речовини.

Чим більше атомів або молекул міститься в речовині, тим більша її маса. Число молекул у макроскопічних тілах надзвичайно велике, тому прийнято зазначати не абсолютне число атомів і молекул, а відносне. Число молекул або атомів у даній речовині прийнято порівнювати з числом атомів, що містяться в 0,012 кг Карбону. Відносне число атомів і молекул у речовині характеризують фізичною величиною, яка називається *кількістю речовини*.

*Кількість речовини  $\nu$  — це відношення числа молекул  $N$ , що містяться в даній речовині, до числа  $N_A$  атомів у 0,012 кг Карбону:*

$$\nu = N/N_A$$

Якщо речовина складається з окремих атомів, які не сполучені в молекули, то під числом молекул слід розуміти число атомів.

Кількість речовини виражається в молях.

*Моль — це така кількість речовини, яка містить стільки молекул, атомів, йонів або інших структурних одиниць, скільки міститься атомів у 0,012 кг нукліда Карбону  $^{12}\text{C}$ .*

Якщо, наприклад, кількість речовини дорівнює 2 моль, то це означає, що число молекул у речовині в 2 рази більше, ніж число атомів у 0,012 кг нукліда Карбону  $^{12}\text{C}$ .

Застосовуючи поняття «моль», потрібно в кожному конкретному випадку зазначати, про які саме структурні одиниці йдеться. Наприклад, слід розрізняти поняття моль атомів Н, моль молекул  $\text{H}_2$ , моль йонів  $\text{H}^+$ .

*Число структурних одиниць, що міститься в одному молі будь-якої речовини, називають числом Авогадро* (на честь італійського вченого фізика і хіміка). Це число визначено з великою точністю різними методами.

Число Авогадро можна обчислити, знаючи масу одного атома будь-якого елемента, наприклад атома Карбону ( $m_{0\text{C}} = 1,993 \cdot 10^{-26}$  кг):

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

Якщо кількість речовини  $\nu = 2$  моль, то число молекул у ній дорівнюватиме  $N = \nu N_A = 12,04 \cdot 10^{23}$ . Число молекул в одному кіломолі речовини становить  $6,02 \cdot 10^{26}$ .

Крім відносної молекулярної маси  $M_r$  у хімії і фізиці широко застосовують поняття молярна маса  $M$ .

*Молярною масою називають масу речовини, взятої в кількості один моль.* Згідно з цим визначенням, молярна маса дорівнює добутку маси молекули на число Авогадро:

$$M = m_0 N_A.$$

Молярну масу  $M$  можна виразити через відносну молекулярну масу  $M_r$ . Оскільки

$$M_r = \frac{m_0}{\frac{1}{12} m_{0\text{C}}}, \text{ то } m_0 = \frac{M_r m_{0\text{C}}}{12}.$$

Підставивши значення  $m_0$  і  $N_A$  ( $N_A = \frac{0,012 \text{ кг/моль}}{m_{0\text{C}}}$ ) у наведену вище формулу, матимемо

$$M = M_r \frac{m_{0\text{C}}}{12} \cdot \frac{0,012 \text{ кг/моль}}{m_{0\text{C}}} = 10^{-3} M_r \text{ кг/моль.}$$

Наприклад, молярна маса вуглекислого газу дорівнює 0,044 кг/моль, оскільки відносна молекулярна маса  $\text{CO}_2$  становить 44.

Масу  $m$  будь-якої кількості речовини  $\nu$  можна обчислити за формулами

$$m = m_0 N = m_0 \nu N_A = \nu M.$$

Так, маса 2 моль вуглекислого газу дорівнює  $m = 2 \text{ моль} \cdot 0,044 \text{ кг/моль} = 0,088 \text{ кг}$ .

Вивчаючи реакції між газами і проводячи кількісні дослідження, французький вчений Ж. Л. Гей-Люссак зробив узагальнення, відоме під назвою *закону простих об'ємних відношень*, або «хімічного» *закону Гей-Люссака*: *за однакових умов об'єми газів, що вступають у реакцію, відносяться один до одного, а також до об'ємів газоподібних продуктів реакції як невеликі цілі числа.*

Так, під час взаємодії 2 об'єми водню і 1 об'єму кисню утворюється 2 об'єми водяної пари.

Цей закон привернув загальну увагу хіміків, які намагались пояснити простоту об'ємних співвідношень газів, атоми яких сполучаються між собою.

Найбільш послідовно і досконало дослідив газові реакції італійський фізик А. Авогадро, що дало йому змогу зробити нові теоретичні узагальнення. В 1811 р. він ввів поняття про молекулу і сформулював свою знамениту гіпотезу, яка після експериментальної перевірки перетворилася на закон.

*Закон Авогадро* формулюється так: *в однакових об'ємах різних газів за однакових умов (температури та тиску) міститься однакове число молекул.*

Вводячи поняття про молекулу, А. Авогадро не відкидав поняття «атом». Закон Авогадро узгоджувався з фактами, які привели до відкриття закону простих об'ємних відношень, дав змогу зробити висновок про число атомів у молекулах газів, відіграв велику роль у визначенні атомної маси елементів і молекулярної маси речовин.

Згідно з законом Авогадро, однакове число молекул різних газів за однакових умов займає один і той самий об'єм. Виходячи з того, що в 1 моль будь-якої речовини міститься однакове число частинок, які в газоподібному стані займають за певних температури та тиску однакові об'єми, неважко обчислити об'єм 1 моль газоподібної речовини за нормальних умов (101 325 Па, 0 °С). Наприклад, відомо, що маса 1 л кисню за нормальних умов становить 1,43 г. Щоб знайти об'єм 1 моль кисню, складемо і розв'яжемо пропорцію

$$\begin{aligned} 1,43 \text{ г} & \text{— } 1 \text{ л} \\ 32 \text{ г (1 моль)} & \text{— } x \text{ л} \\ x & = \frac{32 \text{ г} \cdot 1 \text{ л}}{1,43 \text{ г}} \approx 22,4 \text{ л.} \end{aligned}$$

Обчислення молярного об'єму інших газів (водню, вуглекислого газу тощо) показали, що ця величина стала. Отже, *1 моль будь-якого газу за нормальних умов займає об'єм 22,4 л, або 0,0224 м<sup>3</sup>. Цей об'єм називається молярним об'ємом газу.*

## § 1.2. ХІМІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ

Д. І. Менделєєв був першим хіміком, який підкреслив необхідність розмежування понять *хімічний елемент* і *проста речовина*. Кожна проста речовина характеризується певними властивостями доти, доки не вступить у

хімічну реакцію і не утворить нову речовину. Так, до складу сірки, що існує у природі, входить лише один компонент — Сульфур, до складу свинцевого блиску — два: Сульфур та Плюмбум. Однак Сульфур, що входить до складу свинцевого блиску, виявляє інші властивості, ніж у вільному стані. Сірка у вільному стані — це проста речовина, що складається з одного елемента; свинцевий блиск — складна речовина, що складається з двох елементів.

*Індивідуальні речовини, що складаються з атомів одного хімічного елемента, називаються простими. Речовини, що складаються з атомів різних хімічних елементів, можуть бути складними речовинами або сумішшю простих.*

Хімічна речовина, що використовується для виконання дослідів чи для інших потреб у лабораторії, називається *реактивом*. За ступенем чистоти реактиви відповідно до стандартів поділяють на «хімічно чисті» (х. ч.), «чисті для аналізу» (ч. д. а.) та «чисті» (ч.). Хімічні реактиви, що не піддавались спеціальному очищенню, називаються «технічними».

Очищення речовин від домішок проводять різними методами. Найпоширенішими серед них для твердих речовин є *перекристалізація* і *сублімація*, для рідин — *фільтрування* і *дистиляція*, для газів — *поглинання* домішок різними речовинами (*адсорбція*).

Чистоту речовини визначають за температурою її плавлення (кипіння) та густиною, хімічним аналізом, порівнянням обчислених величин з табличними.

*Хімічний елемент можна визначити як окремий вид атомів, що характеризується певними властивостями, або як сукупність атомів з однаковими зарядами ядер. Отже, під хімічним елементом розуміють окремий вид атомів, хімічно не сполучених між собою. Проста речовина — це система хімічно сполучених атомів одного й того самого елемента. Відмінність між хімічним елементом і простою речовиною стає більш зрозумілою, коли ми стикаємось з явищем алотропії: один і той самий елемент, наприклад Сульфур, Карбон, Стибій, Фосфор, у вільному стані можуть існувати у вигляді кількох простих речовин.*

*Явище існування хімічного елемента у вигляді кількох простих речовин називається алотропією. Прості речовини, утворені одним елементом, називаються алотропними модифікаціями (видозмінами) цього елемента.*

Явище алотропії зумовлене в одних випадках тим, що молекули різних алотропних видозмін елемента складаються з різної кількості атомів, в інших — тим, що їх кристали мають різну будову (поліморфізм).

Атоми різних елементів відрізняються, насамперед, величиною заряду ядра. *Різновиди атомів одного й того самого елемента, що мають однаковий заряд ядра, але різне масове число, називаються ізотопами.* Елементів нині відомо 109, ізотопів ~2000. Практично всі елементи мають ізотопи. Отже, хімічний елемент — це родина ізотопів. Елементи трапляються на Землі в різних кількостях. *Науки, що вивчають поширеність їх у Землі та космосі, називаються геохімією та космохімією.* Основи цих наук закладені працями видатних вчених — В. І. Вернадського, О. Є. Ферсмана, О. П. Виноградова, Ф. Кларка, В. М. Гольдшміда та ін.

У 1908 р. американський вчений Ф. Кларк опублікував книгу «Дані геохімії», де на основі результатів хімічного аналізу гірських порід, мінералів і вод розрахував середній вміст кожного з елементів у верхніх шарах Землі.

У космосі є такі самі елементи, що й на Землі, і періодичний закон охоплює їх всі. Однак поширення елементів на Землі і в космосі не однакове. Гідроген і Гелій — найпоширеніші елементи космосу. Ядерна реакція перетворення Гідрогену на Гелій — це одне з основних джерел енергії зірок і Сонця. На Землі вміст водню і гелію у вільному стані невеликий, оскільки ці гази легкі і вивітрились за час існування нашої планети. Під час перебігу термоядерних реакцій в надрах зірок відбуваються складні процеси синтезу елементів. При цьому перетворенню піддаються легкі ядра (Літій, Берилій, Бор), тому вміст цих елементів у космосі обмежений. Відносний вміст елементів у космосі із зростанням їхніх атомних мас знижується, але Ферум і подібні до нього елементи дають на кривій «атомна маса елемента — вміст елемента» характерний пік, отже, ці елементи, можливо, утворюються під час вибуху зірок.

Найбільш поширеним елементом на Землі є Оксиген. Силіцій і Алюміній становлять близько 80 % маси земної кори.

Якщо суму всіх атомів елементів прийняти за 100 %, то частка, що припадає на атоми даного елемента, буде виражатись атомним відсотком. Вміст елементів за масою називають *масовими кларками*, атомний вміст — *атомними кларками*. Виразити вміст елементів в одиницях «кларках» запропонував О. Є. Ферсман на честь видатного геохіміка Ф. Кларка. *Кларком* називають вміст даного елемента в певній космо- або геохімічній системі, виражений в атомних або масових відсотках (атомні або масові кларки). За масовими кларками 25 елементів (Оксиген, Силіцій, Алюміній, Ферум, Кальцій, Цирконій, Ванадій, Нікол, Цинк, Купрум, Натрій, Калій, Магній, Гідроген, Титан, Карбон, Хлор, Фосфор, Сульфур, Манган, Флуор, Барій, Нітроген, Стронцій, Хром) становлять 99,95 % маси земної кори.

Розподіл елементів від кори до центра Землі вивчав норвезький вчений В. М. Гольдшмідт. Він дійшов висновку, що цей розподіл не рівномірний, і в 1924 р. сформулював основний закон геохімії, розділив елементи на такі геохімічні групи:

*атмофільні елементи*, що входять до складу атмосфери (Оксиген, Нітроген, Гідроген, інертні гази та ін.);

*літофільні елементи*, що входять до складу кам'янистої оболонки Землі (до 120 км завглишки); це галогени, Оксиген, Алюміній, Бор, Силіцій, Магній, лужні та лужно-земельні метали, рідкісноземельні елементи, Фосфор, Цезій, Тантал, Титан, Хром, Ванадій, Вольфрам та ін.;

*халькофільні елементи*, що входять до складу халькосфери (до 1200 км завглишки); до них належать Сульфур, Селен, Телур, Плюмбум, Купрум, Стронцій, Індій, Талій, Германій та ін.;

*сидерофільні елементи*, що входять до складу сидеросфери (ядро Землі); це Ферум, Нікол, Кобальт, Платина, платинові метали, Молібден, Реній та ін.;

ці елементи характеризуються спорідненістю до Фосфору, Карбону і деякою мірою до Сульфуру.

### § 1.3. ОСНОВНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ

Один з основних законів хімії — *закон збереження маси* — відкритий і експериментально підтверджений великим російським вченим М. В. Ломоносовим у 1748 р. Цей закон можна сформулювати так: *маса речовин, що вступили в реакцію, дорівнює масі речовин, що утворилися внаслідок реакції*. В 1789 р. закон збереження маси незалежно від М. В. Ломоносова відкрив французький хімік А. Л. Лавуазьє, який довів, що під час реакції залишається сталою не тільки загальна маса речовини, а й маса кожного з елементів речовин, що взаємодіють.

Закон збереження маси став науковою основою для створення перших понять хімії, для відкриття нових законів. Завдяки цьому закону М. В. Ломоносов і А. Л. Лавуазьє дали перші уявлення про хімічні елементи та різні види речовин.

Видатний російський фізик П. М. Лебедев експериментально довів, що світло здатне чинити тиск, його можна розглядати як один із видів матерії. Подібні досліді наштовхнули великого німецького фізика А. Ейнштейна на думку, що між масою тіла  $m$  і його енергією  $E$  існує зв'язок:

$$E = mc^2,$$

де  $c$  — швидкість світла.

Отже, рівняння Ейнштейна є математичним виразом закону збереження маси й енергії — одного з основних законів сучасної фізики, який іноді називають *законом еквівалентності маси й енергії*. Згідно з цим законом, зміни маси на величину  $\Delta m$  відповідає цілком певна зміна енергії.

Невеликі зміни маси повинні викликати значні енергетичні ефекти, оскільки множник  $c^2$  дорівнює  $9 \cdot 10^{16}$  (швидкість світла становить  $3 \cdot 10^8$  м/с). Невеликі енергетичні ефекти, що супроводжують хімічні реакції, не можуть привести до помітних змін мас речовин, тому під час перевірки закону збереження маси на хімічних реакціях завжди підтверджувалась його справедливість.

Завдяки відкриттю закону збереження маси в кінці XVIII ст. в хімії міцно вкорінилися кількісні методи дослідження, було вивчено кількісний склад багатьох речовин, відомий французький хімік Ж. Пруст відкрив *закон сталості складу*, який формулюється так: *кожна індивідуальна молекулярна сполука має сталий якісний і кількісний склад незалежно від способу її добування*.

З відкриттям цього закону хімічною сполукою почали називати будь-яку індивідуальну складну речовину, що має сталий склад. Проте із закону сталості складу не можна зробити висновок, що одному й тому самому кількісному складу відповідає одна сполука. Закон сталості складу не є загальним, він має істотні обмеження. Наприклад, для сполук, що мають молекулярну

будову, цей закон справджується цілком, а для сполук з іншою будовою відомо багато сполук, що мають не сталий, а змінний склад. Так, вивчаючи сплави металів, видатний російський вчений М. С. Курнаков на початку XX ст. виявив сполуки змінного складу; в 30-х роках XX ст. виявлено такі самі сполуки серед оксидів, сполук металів з Сульфуром (сульфідів), Нітрогеном (нітридів), Карбоном (карбідів), Гідрогеном (гідридів).

Після відкриття ізотопів з'ясувалось, що із зміною ізотопного складу елемента змінюється і масовий склад сполуки. Так, важка вода містить близько 20 % Гідрогену, а звичайна — лише 11 %. Отже, співвідношення між масами елементів, що входять до складу певної речовини, стали лише за умови сталості ізотопного складу цих елементів.

Видатний англійський хімік і фізик Дж. Дальтон, вивчаючи сполуки, утворені одними й тими самими елементами, відкрив у 1803 р. *закон кратних відношень*: *якщо два елементи утворюють один з одним кілька сполук молекулярної будови, то на одну й ту саму кількість одного з них припадають такі кількості іншого, які відносяться між собою як невеликі цілі числа*.

Цей закон стає зрозумілішим, якщо його проілюструвати на прикладі оксигеновмісних сполук Нітрогену (табл. 1). Як видно з таблиці, масові частки Оксигену, що припадають на одну масову частку Нітрогену, відносяться між собою як числа 0,57 : 1,14 : 1,71 : 2,29 : 2,85, тобто як невеликі цілі числа 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Таблиця 1. Склад оксидів нітрогену

Оксид нітрогену	Склад, %		Склад, мас. ч.	
	Нітроген	Оксиген	Нітроген	Оксиген
N <sub>2</sub> O	63,7	36,3	1	0,57
NO	46,7	53,3	1	1,14
N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,9	63,1	1	1,71
NO <sub>2</sub>	30,5	69,5	1	2,29
N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	25,9	74,1	1	2,85

Отже, закон кратних відношень показує, що якщо одні й ті самі елементи утворюють один з одним кілька сполук, то кількісні співвідношення елементів від сполуки до сполуки змінюються стрибкоподібно, а їхні властивості різночле відрізняються. Це добре підтверджується законом діалектики про перехід кількісних змін у якісні.

Проте закон кратних відношень, як і закон сталості складу, не є загальним і також має свої обмеження. Для сполук з немалекулярною структурою масові кількості одного елемента, що припадають на одну й ту саму кількість іншого, можуть відноситись як дробові числа. Наприклад, Титан може утворювати сполуку, в якій число атомів Гідрогену коливається від 1 до 2 атомів на 1 атом Титану; формула цієї сполуки записується у вигляді TiH<sub>1-2</sub>.

Змінність складу характерна для сполук Танталу з Селеном  $TaSe_{1,75-2,5}$ , Титану з Карбоном  $TiC_{0,6-1}$ . Такі формули відображують не склад молекули, а лише межі складу молекули речовини. Зрозуміло, що в цьому разі закон кратних відношень буде неприйнятний.

Отже, поряд із сполуками із сталим (дискретним) складом, що на честь вченого Дж. Дальтона, який відкрив закон перервності складу, називаються *дальтонідами*, існують сполуки із змінним (безпервним) складом — *бертоліди*, які досліджував французький хімік К. Л. Бертолле.

Закон кратних відношень відображує перервність молекулярного складу сполук. Завдяки відкриттю цього закону виявлено дискретну будову речовин.

Закон сталості складу сприяв тому, що в хімію згодом були введені поняття *еквівалент* і *молярна маса еквівалента* («еквівалентний» означає «рівноцінний»).

*Еквівалентом елемента називають таку його кількість, яка сполучається з одним молем атомів Гідрогену або заміщує таку саму кількість атомів Гідрогену в хімічних реакціях.*

*Маса одного еквівалента елемента називається молярною масою еквівалента.* Наприклад, у сполуках  $HF$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$  еквіваленти Флуору, Оксигену та Нітрогену дорівнюють 1; 1/2; 1/3 моль, а молярні маси еквівалентів відповідно 18,99; 8; 4, 67 г/моль.

Поняття про еквівалент і молярну масу еквівалента поширюються і на складні речовини.

*Еквівалентом складної речовини називається така її кількість, яка взаємодіє без залишку з одним еквівалентом водню або з одним еквівалентом будь-якої іншої речовини.*

Зрозуміло, що в хімічних реакціях різні індивідуальні речовини беруть участь у суворо еквівалентних кількостях. В цьому і полягає *закон еквівалентів*: *хімічні елементи сполучаються один з одним, а речовини реагують між собою у кількостях, пропорційних їхнім еквівалентам.*

Щоб визначити еквівалент елемента, не обов'язково мати його сполуку з Гідрогеном. Еквівалент елемента можна обчислити за складом сполуки цього елемента з будь-яким іншим елементом, еквівалент якого відомий (так званий прямий метод). Нехай у  $m$  г сполуки  $AB$  міститься  $q$  г елемента  $A$ , а еквівалент елемента  $B$  дорівнює  $E_B$ , тоді еквівалент елемента  $A$  можна обчислити, розв'язавши пропорцію

$$\frac{E_A - q}{E_B - (m - q)}, \quad \text{звідки } E_A = \frac{E_B q}{m - q},$$

де  $(m - q)$  — вміст елемента  $B$  у сполуці  $AB$ .

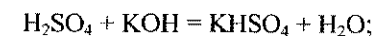
Для визначення еквівалента хімічного елемента застосовують також метод витіснення. За цим методом, як правило, обчислення ведуть за Гідрогеном. Беруть до уваги масу металу, що витісняє Гідроген з води, кислоти або лугу,

масу витісненого водню. Еквівалент хімічного елемента обчислюють за формулою

$$E = q/m,$$

де  $q$  — маса взятого металу, г;  $m$  — маса витісненого водню, г.

Прийнявши еквівалент Гідрогену за одиницю, Дж. Дальтон першим обчислив еквіваленти деяких елементів. Якщо один елемент з іншим утворює не одну, а кілька сполук, то його еквівалент у цих сполуках буде різним. Отже, еквівалент не є сталою величиною. Проте в усіх цих випадках різні еквіваленти одного й того самого елемента відносяться один до одного як невеликі цілі числа. Як для елементів, так і для хімічних сполук характерні кілька різних еквівалентів та молярних мас еквівалентів. Наприклад, сульфатна кислота з гідроксидом калію може взаємодіяти з утворенням кислоти або нормальної солі:



У першому випадку молярна маса еквівалента сульфатної кислоти дорівнює 98 г/моль, оскільки в реакцію вступає така її кількість, яка відповідає одному молу атомів Гідрогену, у другому — молярна маса еквівалента  $H_2SO_4$  дорівнює 49 г/моль, оскільки маса сульфатної кислоти, що реагує з гідроксидом калію, відповідає двом молям атомів Гідрогену.

#### § 1.4. ВИЗНАЧЕННЯ МОЛЕКУЛЯРНИХ МАС РЕЧОВИН

Найпершими були визначені молекулярні маси газоподібних речовин. Для визначення відносної молекулярної маси речовини слід знайти молярну масу, що чисельно дорівнює їй.

Найпростіший метод визначення молекулярних мас речовин ґрунтується на *законі Авогадро*: *однакові об'єми різних газів за одних і тих самих умов містять однакове число молекул.* Отже, маси однакових об'ємів двох різних газів  $m_1$  і  $m_2$  відносяться одна до одної як молекулярні або молярні маси цих газів, тобто

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{r1}}{M_{r2}},$$

де  $M_{r1}$  і  $M_{r2}$  — відповідно молекулярні маси двох газів.

Відношення  $m_1/m_2$  показує, у скільки разів один газ важчий від іншого за одних і тих самих умов. Це відношення називається відносною густиною першого газу за другим і позначається літерою  $D$ :

$$D = M_{r1}/M_{r2},$$

звідки

$$M_{r_1} = DM_{r_2}$$

Молекулярна маса газу дорівнює добутку його густини відносно іншого газу на молекулярну масу цього газу.

Густини різних газів часто визначають відносно водню, як найлегшого з газів, тоді молекулярну масу досліджуваного газу можна обчислити за формулою

$$M_r = 2D_{H_2},$$

де  $D_{H_2}$  — густина досліджуваного газу за воднем; 2 — молекулярна маса водню.

Молекулярну масу газу можна обчислити також, виходячи з його густини за киснем ( $M_r = 32$ ) або за повітрям (середня молекулярна маса повітря дорівнює 29):

$$M_r = 32D_{O_2}; \quad M_r = 29D_{п.}$$

Молярну масу речовини, а отже, й її відносну молекулярну масу можна визначити, користуючись поняттям про молярний об'єм речовини в газо-подібному стані. Для цього достатньо знати об'єм  $V_0$  даної маси газу  $m$  за нормальних умов і обчислити масу 22,4 л цього газу.

Якщо об'єм газу виміряно за умов, що відрізняються від нормальних, то для приведення його до нормальних умов використовують універсальне рівняння стану газу, яке об'єднує закони Бойля—Маріотта і Гей-Люссака:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0},$$

де  $V$  — об'єм газу за тиску  $P$  і температури  $T$ ;  $V_0$  — об'єм газу за нормальних умов ( $T_0 = 273$  К,  $P_0 = 101\,325$  Па).

Для розрахунку молярної маси газоподібної речовини можна також скористатись рівнянням стану ідеального газу — рівнянням Клапейрона—Менделєєва:

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

де  $P$  — тиск газу, Па;  $V$  — об'єм газу, м<sup>3</sup>;  $m$  — маса газу, г;  $M$  — молярна маса газу, г/моль;  $T$  — абсолютна температура, К;  $R$  — універсальна газова стала, що дорівнює 8,31 Дж/(моль · К).

Значення  $R = \frac{P_0V_0}{T_0}$  змінюється залежно від одиниць вимірювання тиску та об'єму:  $R = 62\,360$  мм рт. ст. · мл/(моль · К), якщо тиск вимірюється в міліметрах ртутного стовпа, а об'єм — у мілілітрах;  $R = 0,082$  атм · л/(моль · К), якщо тиск вимірюється в атмосферах, а об'єм — у літрах.

Значення молекулярних мас, визначені цими способами, не зовсім точні, оскільки застосовані для обчислень газові закони і рівняння цілком справедливі лише для розріджених газів. Точніші обчислення роблять на підставі аналізу речовини.

Відомо кілька способів знаходження атомних мас елементів. Найлегше можна визначити атомні маси елементів, прості речовини яких є газами. Визначенням об'ємних співвідношень у реакціях за участю водню, кисню, хлору, азоту встановлено, що молекули цих газів двохатомні. Визначивши відносну молекулярну масу будь-якого з цих газів і поділивши її на два, обчислюють відносну атомну масу відповідного елемента.

Для визначення атомних мас елементів, що не утворюють легких простих речовин, було запропоновано метод, який ґрунтується на правилі Дюлонга і Пті (1819 р.). Французькі вчені П. Л. Дюлонг і А. Пті, вивчаючи теплоємність різних металів, дійшли висновку, що добуток питомої теплоємності простої речовини, що перебуває у твердому стані, на молярну масу атомів відповідного елемента є приблизно сталою величиною. Середнє значення цієї величини становить 26 Дж/(моль · К). *Питома теплоємність речовини — це тепло, необхідна для нагрівання 1 г речовини на 1 °С.*

Добуток питомої теплоємності простої речовини на молярну масу атомів відповідного елемента (кількість теплоти, потрібна для нагрівання одного моля атомів елемента на 1 °С) називається атомною теплоємністю. **Правило Дюлонга і Пті** можна сформулювати так: *атомна теплоємність більшості простих речовин, що перебувають у твердому стані, в середньому становить 26 Дж/(моль · К).* Поділивши число 26 на визначену експериментально питому теплоємність речовини, можна знайти наближене значення молярної маси атомів відповідного елемента, а отже, й атомну масу елемента.

Точнішим методом визначення атомних мас є метод, запропонований у 1858 р. італійським вченим С. Канніццаро. За цим методом можна визначити атомні маси елементів, які утворюють з іншими елементами багато газоподібних або легколетких сполук. Спочатку знаходять молекулярні маси цих газоподібних сполук за їх густиною, а потім за даними аналізу обчислюють, скільки атомних одиниць маси припадає на елемент, атомну масу якого визначають, у молекулі кожної із взятих сполук. Найменше з отриманих чисел приймають за атомну масу елемента.

Для обчислення точних значень атомних мас елементів визначені таким способом їх наближені значення порівнюють із значеннями еквівалентів цих елементів. Еквіваленти неважко обчислити на основі аналізу різних сполук. Між валентністю елемента, що входить до складу певної сполуки, його молярною масою і молярною масою еквівалента існує просте співвідношення:

$$\text{Валентність} = \frac{\text{Молярна маса}}{\text{Молярна маса еквівалента}}$$

Валентність, яку визначають за цим співвідношенням, називають *стехіометричною валентністю*.



Валентність елемента в найзагальнішому означенні — це здатність атомів цього елемента сполучатися з певним числом атомів інших елементів, тобто у певному співвідношенні, або утворювати певне число хімічних зв'язків між атомами. За наближеним значенням молярної маси атомів та точною молярною масою еквівалента елемента обчислюють його валентність, пам'ятаючи, що вона може бути тільки цілочисельною. Помноживши знайдену величину молярної маси еквівалента на валентність елемента, дістають точне значення молярної маси елемента, яке чисельно дорівнює його атомній масі.

### § 1.5. ВСТАНОВЛЕННЯ ФОРМУЛ ХІМІЧНИХ СПОЛУК. РІВНЯННЯ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ ТА СТЕХІОМЕТРИЧНІ РОЗРАХУНКИ

За пропозицією Й. Я. Берцеліуса в 1813 р. в хімію введено символи хімічних елементів, якими користуються й донині. Елементи позначають початковими літерами їхніх латинських назв. Хімічні символи, крім скороченої назви елемента, виражають і певні їхні кількості. Наприклад, символ С може означати один атом Карбону, один моль атомів або 12 одиниць маси (12 г) Карбону. Хімічні формули теж відображують, крім складу речовини, її кількість і масу. Хімічна формула  $H_2O$  позначає не тільки якісний склад цієї речовини, а також одну молекулу води, один моль або масу води, що дорівнює 18 г.

Знаючи формули хімічних сполук, можна виконувати різні обчислення. Кожна хімічна формула є не тільки якісним, а й кількісним позначенням сполуки або простої речовини. Особливо це стосується написання хімічних рівнянь.

Найлегше можна вивести формулу хімічної сполуки, якщо відомі валентності елементів, що входять до її складу. Так, тривалентний Алюміній з дво-валентним Оксигеном утворює оксид алюмінію, формулу якого легко вивести, керуючись правилом: *добуток числа атомів елемента в молекулі на валентність елемента повинен бути однаковим*. Отже, формула оксиду алюмінію буде:  $Al_2O_3$ . Проте таким способом можна скористатися здебільшого для написання формул бінарних сполук.

У тому разі, коли сполуки складаються з трьох і більшої кількості елементів і коли точна валентність елементів невідома, для встановлення хімічної формули сполуки необхідно, насамперед, проаналізувати її, тобто визначити, які елементи і в яких кількостях входять до складу сполуки. Крім цього, потрібно знати також атомні маси цих елементів. Поділивши масовий вміст кожного з них у сполуці на їхні атомні маси, знайдемо атомні частки цих елементів. Щоб встановити співвідношення між кількостями атомів елементів, потрібно поділити їхні атомні частки на найменшу з них. Виконавши цю дію, дістанемо відношення цілих чисел. Це відношення і буде найпростішим співвідношенням атомів елементів у молекулі даної сполуки.

Наприклад, згідно з даними аналізу, тіосечовина містить 15,79 % Карбону, 42,11 Сульфуру, 36,84 Нітрогену і 5,26 % Гідрогену, отже, маси Карбону, Сульфуру, Нітрогену і Гідрогену відносяться одна до одної як ряд чисел 15,79 : 42,11 : 36,84 : 5,26. Позначимо шукану формулу тіосечовини  $C_xS_yN_zH_t$ , де  $x$ ,  $y$ ,  $z$  і  $t$  — відповідно числа атомів Карбону, Сульфуру, Нітрогену і Гідрогену в молекулі тіосечовини. Знайдемо атомні частки цих елементів у даній сполуці, поділивши їх масовий вміст на відповідні атомні маси:

$$\frac{15,79}{12} : \frac{42,11}{32} : \frac{36,84}{14} : \frac{5,26}{1} = 1,316 : 1,316 : 2,631 : 5,260.$$

Розділивши добуті атомні частки елементів на найменшу з них, дістанемо співвідношення між кількостями атомів елементів у сполуці, тобто:

$$x : y : z : t = \frac{1,316}{1,316} : \frac{1,316}{1,316} : \frac{2,631}{1,316} : \frac{5,260}{1,316} = 1 : 1 : 2 : 4,$$

яке відповідає найпростішій, або емпіричній, формулі тіосечовини  $SCN_2H_4$ . Щоб встановити справжню, або молекулярну, формулу тіосечовини, потрібно знати молекулярну масу цієї речовини. Молекулярна маса тіосечовини визначена експериментально і дорівнює 76. Із зіставлення цієї молекулярної маси з молекулярною масою, що відповідає найпростішій формулі тіосечовини (молекулярна маса складається з суми атомних мас елементів, які входять до складу молекули:  $12 + 32 + 14 \cdot 2 + 1 \cdot 4 = 76$ ), стає зрозуміло, що наведена вище формула — молекулярна.

Хімічні процеси, які відбуваються під час взаємодії речовин, записують за допомогою рівнянь хімічних реакцій.

Вираження реакції за допомогою хімічних формул називається *хімічним рівнянням реакції*. Хімічне рівняння повинно задовольняти дві основні вимоги: математичну, яка випливає із закону збереження маси, та хімічну. Перша вимога стосується зрівнювання кількостей взятих і добутих речовин. Це досягається за допомогою введення відповідних коефіцієнтів, які записуються біля формул хімічних сполук. Друга вимога має специфічний характер, оскільки записати потрібно не будь-яке хімічне рівняння, а те, і тільки те, що відповідає реальній реакції.

Найважливішим практичним наслідком атомно-молекулярної теорії, закону збереження маси було створення хімічної алгебри, яка дозволила робити найрізноманітніші розрахунки. Ці розрахунки ґрунтуються на тому, щоб склад кожної речовини можна було виразити хімічною формулою. Взаємодія ж між речовинами відбувається згідно з хімічним рівнянням. Розрахунки кількісних співвідношень між елементами у сполуках або між речовинами у хімічних реакціях називаються *стехіометричними розрахунками*, а розділ хімії, що це вивчає, — *стехіометрією*. В основі цих розрахунків лежать закони збереження маси, сталості складу, кратних відношень, а також газові

закони Гей-Люссака й Авогадро. Перелічені закони є основними законами стехіометрії.

Хімічна формула дає змогу обчислити ряд величин, що характеризують речовину. Так, за формулою можна обчислити молекулярну масу речовини як суму атомних мас атомів, що входять до складу її молекули.

Молярну масу еквівалента речовини визначають, виходячи з її молярної маси. Наприклад, молярна маса еквівалента кислоти дорівнює її молярній масі, поділеній на основність кислоти (молярна маса  $\text{H}_2\text{SO}_4$  становить 98 г/моль, молярна маса еквівалента цієї кислоти —  $98 \text{ г/моль} : 2 = 49 \text{ г/моль}$ ), молярна маса еквівалента основи — її молярній масі, поділеній на валентність металу, що утворює основу (молярна маса  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  становить 74 г/моль, молярна маса еквівалента цієї основи —  $74 \text{ г/моль} : 2 = 37 \text{ г/моль}$ ). Щоб визначити молярну масу еквівалента солі, потрібно її молярну масу поділити на число, яке є добутком валентності металу на число його атомів у молекулі солі (наприклад, молярна маса  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  становить 342 г/моль, молярна маса еквівалента цієї солі —  $342 \text{ г/моль} : (2 \cdot 3) = 57 \text{ г/моль}$ ).

Виходячи з хімічної формули, можна обчислити вміст елемента у складній речовині у відсотках. Наприклад, вміст магнію в його карбонаті обчислюють, прийнявши за 100 % молекулярну масу цієї речовини (вона дорівнює  $24,3 + 12 + 3 \cdot 16 = 84,3$ ) і знаходять відсотковий вміст магнію:

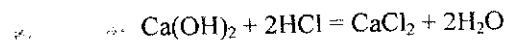
$$\frac{24,3}{84,3} = 100\% \quad x = \frac{24,3 \cdot 100}{84,3} = 28,8\%$$

За газовими законами і поняттям про молярний об'єм можна обчислити масу 1 л газу за нормальних умов. Газ у кількості одного моля за нормальних умов займає об'єм 22,4 л, тому маса 1 л газу дорівнюватиме молярній масі газу, поділеній на 22,4 л. Можна обчислити також об'єм, який займе певна маса газу. Якщо газ досліджують за нормальних умов, то обчислення виконують, виходячи з молярного об'єму газу (22,4 л/моль), за інших умов для обчислень використовують рівняння Клапейрона—Менделєєва:

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

Розрахунки за рівнянням реакції роблять після того, як запишуть рівняння реакції і правильно підберуть коефіцієнти перед формулами вихідних речовин і продуктів реакції. Хімічні рівняння використовують для розрахунків, пов'язаних з реакцією, пам'ятаючи, що кожна хімічна формула в рівнянні зображує один моль відповідної речовини.

Знаючи молярні маси речовин, що беруть участь у реакції, і враховуючи відповідні коефіцієнти, знаходять кількісні співвідношення між речовинами, що взаємодіють, і продуктами реакції. Наприклад, з рівняння реакції



видно, що один моль гідроксиду кальцію взаємодіє з двома молями хлорводню. В результаті реакції утворюється один моль хлориду кальцію і два моля води. Врахувавши молярні маси речовин, що взаємодіють, рівняння реакції можна прочитати так: 74 г гідроксиду кальцію взаємодіє з 73 г хлорводню з утворенням 111 г хлориду кальцію і 36 г води. Якщо в реакції беруть участь газоподібні речовини, то рівняння реакції відображує також співвідношення між об'ємами цих газів.

## Запитання для самоконтролю

1. Що таке кількість речовини? В яких одиницях виражають цю величину?
2. Поясніть, чим хімічний елемент відрізняється від простої речовини.
3. Які методи визначення молекулярних та атомних мас ви знаєте?
4. Дайте визначення понять: «еквівалент», «молярна маса еквівалента». В якому співвідношенні перебувають молярна маса, молярна маса еквівалента та валентність певного елемента?
5. Які розрахунки можна виконати, знаючи формулу хімічної сполуки?

## Розділ 2

# ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

## § 2.1. ІСТОРІЯ ВІДКРИТТЯ ПЕРІОДИЧНОГО ЗАКОНУ Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

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

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

Так, німецький хімік Й. В. Деберейнер, який звернув увагу на існування ряду потрібних аналогій серед хімічних елементів, у 1829 р. сформулював *правило тріад*. Між трьома спорідненими елементами в кожному ряду існує залежність: *атомна маса середнього елемента є середнім арифметичним*

атомних мас легшого та важчого елементів. Наприклад, у ряду Cl, Br, I атомна маса Броду обчислюється як середнє арифметичне атомних мас Хлору та Йоду, тобто  $(35,5 + 127) : 2 \approx 80$ .

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

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

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

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

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

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

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

Попередники Д. І. Менделєєва не змогли відкрити періодичний закон з двох причин: по-перше, всі вони зосереджували увагу не на законі, що повинен визначати природу класифікації елементів, а на правилах цієї класифікації; по-друге, метод їхніх досліджень був метафізичним. У зв'язку з цим Д. І. Менделєєв, характеризуючи попередні спроби класифікації хімічних елементів, підкреслював штучність попередніх систем, оскільки їм не вистачало об'єктивної основи. Формальна логіка, застосована попередниками Д. І. Менделєєва як основний метод пізнання, зумовила поділ елементів на

групи, різко відділені одна від одної, не давала змоги за подібністю виявити відмінність. Водночас Д. І. Менделєєв завжди наголошував, що всі попередні спроби класифікації хімічних елементів мали велике значення і стали передумовою відкриття періодичного закону.

Історія відкриття періодичного закону підкреслює, яке величезне значення в творчості вченого мав матеріалістичний світогляд.

Д. І. Менделєєв відкрив *періодичний закон* у 1869 р. і сформулював його так: *властивості простих тіл, а також форми і властивості сполук елементів перебувають у періодичній залежності від величини атомних ваг<sup>1</sup> елементів*.

Розміщуючи всі елементи в порядку зростання їхніх атомних мас, Д. І. Менделєєв дійшов висновку, що подібні елементи чергуються через правильні інтервали, іноді розміщуються поряд, що для елементів дуже важливим є місце, яке вони займають у природному ряду. Талановитий учений розглядав кожний елемент не ізольовано від інших, а в їх органічному взаємозв'язку. Саме це дало йому змогу виявити закономірний характер зміни властивостей як подібних, так і відмінних за хімічною природою елементів у їх загальному ряду.

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

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

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

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

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

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

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

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

<sup>1</sup> Тепер користуються точнішим терміном — «атомна маса».

## § 2.2. ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ЕЛЕМЕНТІВ

Періодична система хімічних елементів — це конкретизований (табличний) вираз періодичного закону. Відомо багато варіантів періодичної системи.

Сучасний варіант періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва наведено на першому форзаці книги. Часто користуються так званим «довгоперіодним» варіантом, в якому великі періоди не поділяються на парний і непарний ряди, а записуються в один ряд. У цьому разі подібні елементи (аналоги) іноді сполучають прямими лініями (за Б. В. Некрасовим, див. другий форзац); суцільними лініями сполучені елементи, що мають однотипні електронні оболонки за будь-яких валентностей; штриховими лініями — елементи, подібні за всіх валентностей, крім максимальної; штрихпунктирними лініями — елементи, подібні лише за валентності, що відповідає номеру групи періодичної системи.

Слід зазначити, що менделєєвський варіант періодичної системи, який виявився найбільш довговічним і досконалим, включав не тільки відомі елементи, а й ті, що ще мали бути відкриті в майбутньому.

Існує дві основні структурні одиниці періодичної системи: період і група. *Період* — це ряд хімічних елементів, розміщених за зростанням їхніх протонних чисел і який розпочинається з лужного металу (перший період — з Гідрогену) і закінчується інертним газом. Є сім періодів: один найменший (він складається з двох елементів — Гідрогену і Гелію), два малих (по вісім елементів), два великих (по вісімнадцять елементів), шостий період найбільший (32 елементи), а останній період — незакінчений.

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

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

активність; від Кадмію до Телуру металічні властивості елементів значно послаблюються; Телур — неметал, Йод — активний неметал, період закінчується інертним газом Ксеноном.

Отже, п'ятий період (як і всі великі періоди) поділяється на два ряди: один починається з Рубідію і закінчується Паладієм, інший починається з Аргентуму і закінчується інертним газом — Ксеноном. Причому у другому ряду чіткіше, ніж у першому, виявляється поступовий перехід від металу через неметали до інертного газу.

Другою важливою структурною одиницею періодичної системи є *група* — ряд (вертикальний стовпчик) подібних елементів, що належать до різних періодів. Кожна група є ніби природною родиною елементів. Всього в періодичній системі є вісім груп елементів.

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

До головної підгрупи належать типові елементи (Д. І. Менделєєв називав типовими елементи малих періодів) і подібні до них елементи великих періодів. Решта елементів даної групи належить до побічної підгрупи. Так, до головної підгрупи першої групи належать типові елементи — Літій, Натрій і подібні до них Калій, Рубідій, Цезій, Францій (всі вони є лужними металами); до побічної підгрупи першої групи належать Купрум, Аргентум, Аурум.

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

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

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

Отже, в періодичній системі властивості елементів, їхні атомні маси, валентність, хімічний характер змінюються як у групах, так і в періодах у певній послідовності. Знаючи положення елемента в таблиці, можна досить точ-

но визначити його властивості, оскільки місце елемента в таблиці визначається його властивостями.

### Запитання для самоконтролю

1. Охарактеризуйте найбільш вдалі спроби класифікації хімічних елементів до відкриття періодичного закону Д. І. Менделєєвим.
2. Зміст періодичного закону Д. І. Менделєєва. В чому полягає відмінність змісту періодичного закону від його формулювання?

## Розділ 3

### РОЗВИТОК ПЕРІОДИЧНОГО ЗАКОНУ Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА І БУДОВА АТОМА

#### § 3.1. РАННІ УЯВЛЕННЯ ПРО СКЛАДНІСТЬ СТРУКТУРИ АТОМА

Періодичний закон і періодична система елементів Д. І. Менделєєва відіграли і відіграють велику роль у розвитку хімічної науки. Вони допомагають хімікам орієнтуватись у безлічі фактів. Однак подальші успіхи науки не можна було б уявити без розкриття фізичного змісту періодичного закону.

В період відкриття періодичного закону і в більш пізні часи хімічні елементи розглядалися у тісному зв'язку з поглядами про неподільність атомів. Проте уявлення про неподільність атомів не давало змоги зрозуміти внутрішню причину періодичності та послідовності зміни властивостей елементів залежно від їхніх протонних чисел. Атом справді не ділиться під час перебігу всіх хімічних реакцій. Принцип неподільності атомів відіграв позитивну роль у розвитку науки; незмінність, стабільність маси атома була однією з вихідних ідей Д. І. Менделєєва. Проте досить закономірно, що після завершення побудови атомістики на фундаменті неподільності атома виникла проблема його внутрішньої структури. Діалектика розвитку науки привела до заперечення того, що становило лише одну із стадій пізнання. Разом з тим пізнання будови атома було б неможливим, якби не існувало атомістичної теорії, що виходила з принципу неподільності атома. Саме періодичний закон і відкрив шлях до пізнання надр атома, і систематизація нових фактів (відкриття радіоактивності, електрона, теорія Бора тощо) набула логічної основи після того, як була зіставлена з періодичним законом.

Ще в 1886 р. великий російський вчений О. М. Бутлеров висловив думку про те, що атом подільний. Аналогічні думки майже одночасно з О. М. Бутле-

ровим висловлював російський вчений М. О. Морозов. Проте ці припущення в той час не могли бути підтверджені експериментальними даними.

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

*Електрон* — це елементарна частинка з найменшим негативним електричним зарядом, який тільки може існувати ( $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл); маса електрона дорівнює  $9,11 \cdot 10^{-31}$  кг. Атом електронейтральний. Отже, крім електронів в атомах повинні бути позитивно заряджені частинки.

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

*Радіоактивність* — це явище випромінювання деякими елементами невидимого проміння, здатного проникати крізь різні речовини, в тім числі й метали, засвічувати фотоплівку, йонізувати газу.

У вивченні радіоактивності велика заслуга видатного англійського фізика Е. Резерфорда, який у 1899 р. довів, що радіоактивне випромінювання неоднорідне — під дією магнітного поля воно поділяється на три пучки:  $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $\gamma$ -промені. Ці промені відрізняються за проникною здатністю, а також за здатністю до взаємодії з електричним полем.

*$\alpha$ -Промені* — це потік позитивно заряджених частинок, маса яких дорівнює масі атома Гелію, а заряд цих частинок вдвічі більший, ніж заряд електрона.

*$\beta$ -Промені* — це потік електронів, швидкість їх руху близька до швидкості світла.

*$\gamma$ -Промені* — жорсткі електромагнітні коливання, подібні до рентгенівських променів, вони мають дуже велику проникну здатність.

Вивчення радіоактивності підтвердило складність будови атомів.

У 1903 р. англійський фізик Дж. Томсон запропонував модель будови атома. Згідно з цією моделлю атом складається з позитивного заряду, рівномірно розподіленого по всьому об'єму атома, та електронів, що коливаються всередині цього заряду.

Видатний англійський фізик Е. Резерфорд з метою перевірки гіпотези Дж. Томсона виконав серію дослідів з розсіювання  $\alpha$ -частинок тонкими металевими пластинками.

Схему дослідів Е. Резерфорда наведено на рис. 1. Препарат радію 2, що служив джерелом  $\alpha$ -випромінювання, вміщували у свинцевий кубик 1 з ви-

свердленим каналом, що давало змогу дістати спрямований потік  $\alpha$ -частинок 3, що поширюються у певному напрямку. Потрапляючи на екран 4, вкритий сульфідом цинку,  $\alpha$ -частинки викликали його світіння (окремі спалахи, які можна полічити). Між джерелом випромінювання  $\alpha$ -частинок і екраном він розміщував тонку металеву пластинку 6, проходячи крізь яку  $\alpha$ -частинки розсіювались, тобто відхилялись від початкового напрямку руху. Більшість  $\alpha$ -частинок не змінювала свого напрямку (див. рис. 1, поз. 7), деякі (5) відхилялись на невеликі кути або різко змінювали напрямок свого руху на протилежний. Однак таких частинок було дуже мало. Тільки одна з 10 000 пропущених крізь пластинки з срібла, золота, платини  $\alpha$ -частинок відкидалася назад, ніби наштотхнувшись на масивну перешкоду. Це навело Е. Резерфорда на думку, що в атомі є важке ядро, яке займає дуже малу частку простору і в якому зосереджена переважна частина всієї маси атома; воно повинно мати позитивний заряд, оскільки відштовхує однойменно заряджені  $\alpha$ -частинки.

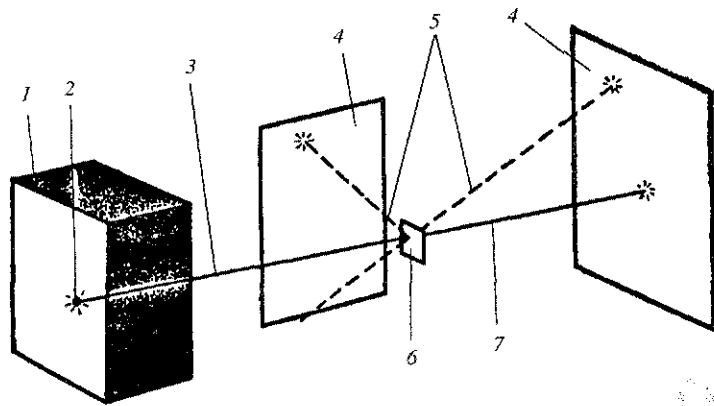


Рис. 1. Схема досліду Е. Резерфорда з розсіювання  $\alpha$ -частинок

Виходячи з цих міркувань, Е. Резерфорд у 1911 р. запропонував так звану ядерну (планетарну) модель будови атома, згідно з якою атом складається з позитивно зарядженого ядра, в якому зосереджена майже вся маса атома, та електронів, які обертаються навколо ядра. Сумарний негативний заряд електронів чисельно дорівнює позитивному заряду ядра. Діаметр ядра у 10 000 — 100 000 разів менший, ніж діаметр атома в цілому.

Е. Резерфорд обчислив також і заряд ядра. З його дослідів виходило, що заряд ядра (виражений в одиницях заряду електрона) чисельно дорівнює протонному числу елемента в періодичній системі. Пізніше (1913 р.) це підтвердив Г. Мозлі (закон Мозлі), виявивши простий зв'язок між довжинами хвиль певних ліній рентгенівського спектра елемента і його протонним числом: *корінь квадратний із обернених значень довжин хвиль (тобто частот певних*

*ліній спектра) однакових серій характеристичного рентгенівського спектра перебуває в лінійній залежності від протонного числа елемента:*

$$\sqrt{1/\lambda} = a(Z - b),$$

де  $\lambda$  — довжина хвилі власного випромінювання елемента;  $a$ ,  $b$  — константи, що залежать від лінії та серії спектра;  $Z$  — протонне число елемента.

Закон Мозлі давав змогу визначати точні значення протонних чисел мало вивчених і ще не відкритих елементів і тим самим сприяв розвитку періодичного закону.

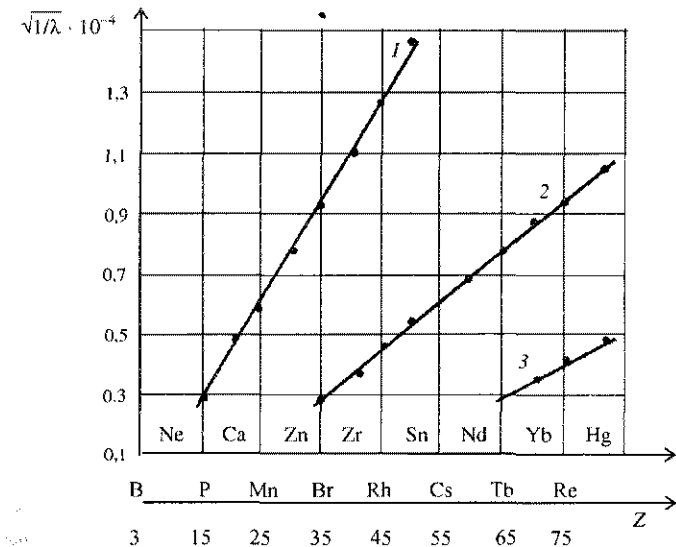


Рис. 2. Залежність частоти характеристичного випромінювання рентгенівських спектрів елементів від їхніх протонних чисел: 1 — лінії  $K$  серії  $K$  ( $K_{\alpha}$ ); 2 — серії  $L$  ( $L_{\alpha}$ ); 3 — серії  $M$  ( $M_{\alpha}$ )

На рис. 2 наведено залежність частоти характеристичного випромінювання рентгенівських спектрів добре вивчених елементів від їхніх протонних чисел. Щоб знайти протонне число не точно визначеного у природному ряду елемента, потрібно обчислити для нього частоту лінії  $K_{\alpha}$  і зіставити отриману величину з графіком (див. рис. 2). Закон Мозлі дав змогу встановити, що між елементами Гідрогеном і Ураном розміщено 92 елементи і з якими саме протонними числами елементи будуть відкриті.

Англійський вчений Д. Чедвік у 1920 р. за розсіюванням  $\alpha$ -частинок з великою точністю визначив заряди атомних ядер деяких елементів. Зроблені

ним обчислення показали, що заряди ядер атомів різних елементів в усіх випадках збігаються з величиною  $Z$  у формулі закону Мозлі.

Протонне число є дуже важливою характеристикою елемента, воно виражає позитивний заряд ядра його атома. Виходячи з електронейтральності атома, можна дійти висновку, що й число електронів, які обертаються навколо ядра, дорівнює протонному числу елемента. Отже, заряд атомного ядра є тією основною величиною, від якої залежать властивості елемента і його розміщення в періодичній системі. Тому *періодичний закон Менделєєва* слід формулювати так: *властивості елементів, а також утворених ними простих і складних речовин перебувають у періодичній залежності від величини зарядів ядер атомів елементів.*

### § 3.2. КВАНТОВА МЕХАНІКА І КОРПУСКУЛЯРНО-ХВИЛЬОВИЙ ДУАЛІЗМ ВИПРОМІНЮВАННЯ

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

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

Нагадаємо, що під час пропускання світла, яке випромінюється розпеченим тілом, що перебуває в твердому або рідкому стані, крізь скляну або кварцову призму на екрані, розміщеному за призмою, з'являється суцільний спектр, видима ділянка якого — смуга з усіма барвами веселки. Це пояснюється тим, що випромінювання розпеченого твердого або рідкого тіла є електромагнітними хвилями різних частот, які неоднаково заломлюються призмою і потрапляють на різні місця екрана.

Лінійчасті спектри одержують дифракцією світла, випроміненого розпеченими газами або парою. Кожному хімічному елементу відповідає певний спектр. Наприклад, у видимій ділянці спектра атома Гідрогену, який отриму-

ють, пропускаючи світло, випромінене газоподібним воднем, крізь призму або дифракційні ґратки, чітко видно п'ять ліній — червону, зелену, синю і дві фіолетові. Кожна з них характеризується певною частотою. Талановитий швейцарський вчитель С. Бальмер у 1885 р. простим підбором знайшов формулу для розрахунку частоти кожної із спектральних ліній атома Гідрогену:

$$\nu = K \left( \frac{1}{2^2} - \frac{1}{n^2} \right),$$

де  $\nu$  — частота спектральної лінії;  $K$  — константа;  $n = 3, 4, 5$  — цілі числа, більші ніж 2.

Ця формула емпірична, але вона чітко відображує дискретність структури спектра атома Гідрогену.

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

$$E = h\nu,$$

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

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

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

Основні положення своєї теорії Н. Бор сформулював трьома постулатами:

- 1) електрони можуть обертатися навколо ядра не по будь-яких, а тільки по деяких певних колових орбітах<sup>1</sup>; ці орбіти називаються *стаціонарними*;
- 2) електрон, що обертається по стаціонарній орбіті, не випромінює електромагнітної енергії;
- 3) випромінювання (поглинання) енергії відбувається під час стрибкоподібного переходу електрона з однієї стаціонарної орбіти на іншу.

Перехід електрона з однієї орбіталі на іншу супроводжується випромінюванням або поглинанням кванта енергії, що дорівнює різниці енергій атома в кінцевому  $E_2$  і вихідному  $E_1$  станах. Якщо  $E_1$  — енергія електрона у стаціонарному, або незбудженому, стані атома, то під час поглинання енергії, тобто при збудженні атома, електрон може перейти на віддаленіші від ядра орбі-

<sup>1</sup> Тепер користуються точнішим терміном — «орбіталь».



талі і набути енергію  $E_2$ . У збудженому стані атомів електрони перебувають на більш віддалених від ядра орбіталах.

Перехід електрона з більш віддаленої орбітали на ближчу до ядра приводить до зменшення енергії атома, при цьому виділяється енергія у вигляді кванта електромагнітного випромінювання:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu.$$

Величина кванта енергії залежить від частоти випромінювання:

$$\Delta E = h\nu, \text{ отже } h\nu = E_2 - E_1,$$

Свідки

$$\nu = \frac{E_2 - E_1}{h}.$$

Останнє рівняння дає змогу обчислити можливі частоти випромінювання, тобто розрахувати спектр атома.

Отже, теорія Бора не тільки пояснила фізичну природу атомних спектрів, а й дала змогу розрахувати їх.

Н. Бор математично довів, що випромінювання енергії в разі переходу електрона в атомі Гідрогену з рівня  $E_m$  на рівень  $E_n$  виражається рівнянням

$$E_m - E_n = Khc\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right) = h\nu,$$

або

$$\nu = Kc\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right),$$

де  $h$  — стала Планка;  $c$  — швидкість світла;  $K$  — константа;  $m$  і  $n$  — цілі числа ( $m > n$ ).

Ця формула дуже подібна до рівняння, знайденого С. Бальмером для розрахунку частот ліній спектра атома Гідрогену.

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

Роль теорії Бора надзвичайно велика у вивченні електронних структур, хоч вона помилково допускала також можливість одночасного визначення положення та швидкості руху електрона навколо ядра атома. Найважливішим здобутком цієї теорії є те, що вона дала змогу встановити зв'язок між характером розподілу електронів і лінійчастими спектрами атомів відповідних елементів. Розрахунок спектра атома Гідрогену — це блискучий успіх теорії Бора. Однак теорія Бора не була досконалою, оскільки не могла пояснити деяких важливих спектральних характеристик багатоелектронних атомів, причину різної інтенсивності ліній в атомному спектрі Гідрогену тощо.

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

Французький фізик Л. де Бройль у 1924 р. зробив припущення, що корпускулярно-хвильова двоїстість властива не тільки фотонам, а й електронам. Рух будь-якої матеріальної частинки можна розглядати як хвильовий процес, і для нього справедливе співвідношення

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

де  $m$  і  $v$  — відповідно маса і швидкість руху матеріальної частинки.

Хвилі, які відповідають матеріальним частинкам, що рухаються, дістали назву *хвиль де Бройля*, а наведене вище співвідношення — *рівняння де Бройля*. Проте хвилі де Бройля не є матеріальними, тобто вони не пов'язані з перенесенням речовини або енергії, а є хвилями ймовірності.

Щодо електрона, гіпотеза де Бройля була підтверджена у 1927 р. американськими вченими К. Д. Девіссоном і Л. Х. Джермером, англійським вченим Дж. Томсоном і радянським вченим П. С. Тартаковським, які незалежно один від одного встановили, що під час пропускання пучка електронів крізь дифракційні ґратки спостерігається явище дифракції, аналогічне дифракції рентгенівського проміння. Електрони у цих дослідах поводити себе як хвилі, довжини яких точно збігалися з обчисленими за рівнянням де Бройля. Хвильові властивості електронів нині широко використовуються під час вивчення структури речовин за дифракцією електронів (метод електроннографії).

У 1925 р. німецький фізик В. Гейзенберг запропонував *принцип невизначеності*, згідно з яким *не можна одночасно встановити точне місцезнаходження електрона в просторі і його швидкість або імпульс (імпульс, або кількість руху тіла, — це добуток маси тіла на його швидкість:  $p = mv$ ).*

Чим точніше визначені координати частинки, тим більш невизначеним стає її імпульс, і, навпаки, чим точніше визначено імпульс, тим більш невизначеними є координати частинки. Принцип невизначеності математично можна записати так:

$$\Delta x \Delta p_x > \hbar, \text{ або } \Delta x \Delta v_x > \hbar/m,$$

де  $\Delta x$  — невизначеність координат частинки (значення її координат в даний момент часу);  $\Delta p_x$  та  $\Delta v_x$  — невизначеність імпульсу і швидкості руху частинки в напрямку координати  $x$ .

Принцип невизначеності — це одне з основних положень квантової механіки, він також носить назву *співвідношення невизначеностей*.

Отже, у квантовій механіці електрон одночасно розглядається як частинка як хвиля. Властивості електрона як частинки полягають у його здатності



виявляти свою дію тільки як цілого, хвильові властивості — в особливостях його руху, дифракції та інтерференції.

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

Рівняння Шредінгера — складне диференціальне рівняння. Рівняння Шредінгера, що описує стан електрона в атомі Гідрогену, має такий вигляд:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2m}{h} [E - v(x, y, z)]\psi = 0,$$

де  $m$  — маса електрона;  $h$  — стала Планка;  $v$  — потенціальна енергія електрона;  $x, y, z$  — координати електрона;  $E$  — величина енергії для будь-якого певного значення  $\psi$ .

Для багатоелектронних атомів користуються наближеними розв'язками рівняння Шредінгера, які забезпечили обґрунтування квантових чисел, що були використані в теорії Бора—Зоммерфельда.

Хоча хвильова функція  $\psi$ , подібно до амплітуди будь-якого хвильового процесу, може мати як додатні, так і від'ємні значення, величина  $\psi^2$  завжди тільки додатна. Причому більшому значенню  $\psi^2$  у певній ділянці простору відповідає більша ймовірність існування електрона в деякому об'ємі, точніше ймовірність виявлення електрона в деякому малому об'ємі  $\Delta v$  виражається добутком  $\psi^2 \Delta v$ . Отже, величина  $\psi^2$  відображає густину ймовірності перебування електрона в певній ділянці простору.

Квантова механіка не визнає поняття про траєкторію руху електрона (орбіту) і вводить поняття про *електронний розподіл з певною хвильовою функцією*, яку прийнято називати атомною орбітальною (АО). Кожний електрон займає лише свою орбіталь. Основними характеристиками, що визначають рух електрона навколо ядра, є енергія та просторові особливості відповідної орбіталі.

*Сукупність електронних (атомних) орбіталей, що належать одному енергетичному рівню, утворює електронний шар*. Кожному енергетичному рівню відповідає певне *головне квантове число*  $n$ . Електрони першого  $K$ -шару, що перебувають найближче до ядра, мають головне квантове число, що дорівнює 1 ( $n = 1$ ); для другого від ядра шару ( $L$ -шару)  $n = 2$  і т. д. Найбільше головне квантове число, тобто число енергетичних рівнів атома, що перебуває в незбудженому стані, дорівнює номеру періоду періодичної таблиці Д. І. Менделєєва, в якому перебуває елемент. Так, для елементів першого періоду — Гідрогену і Гелію — існує лише один основний квантовий рівень  $K$  ( $n = 1$ ); для елементів другого періоду є два значення головного квантового

числа, тобто два енергетичні рівні:  $K$  ( $n = 1$ ) і  $L$  ( $n = 2$ ); для елементів третього періоду — три енергетичні рівні:  $K$  ( $n = 1$ );  $L$  ( $n = 2$ ) і  $M$  ( $n = 3$ ) і т. д. Отже, розподіл елементів за періодами тісно пов'язаний з розподілом електронів на енергетичних рівнях атомів елементів. Кожному періоду відповідає певний набір головних квантових чисел, причому кількість їх і максимальне значення  $n$  дорівнюють номеру даного періоду. Дальшим кроком у пізнанні структури атомів було вивчення мультиплетності їхніх спектрів. Розглядаючи лінійчасті спектри елементів у спектроскопі з високою роздільною здатністю, можна спостерігати розщеплення ліній спектра на дві (дуплети), три (триплети) або більше число (мультиплети) окремих ліній. За допомогою постулатів Бора явище мультиплетності пояснити неможливо. Розщеплення окремих ліній спектра пояснив А. Зоммерфельд у 1916 р., пов'язавши це з існуванням певних підрівнів енергії в межах кожного енергетичного рівня, оскільки виникнення кожної спектральної лінії зумовлене зміною енергії електрона під час його переходу з одного квантового рівня на інший. Так виникло поняття про *побічне квантове число, яке визначає енергію енергетичного підрівня і характеризує форму електронної хмари (орбіталі)*. Головне квантове число впливає на енергію електрона сильніше, ніж побічне.

Однак слід пам'ятати, що в межах одного енергетичного рівня електрон з більшим значенням побічного квантового числа має вищу енергію, ніж електрон з меншим значенням цього числа.

*Побічне квантове число називають ще орбітальним, або азимутальним, і позначають його літерою  $l$* ; орбітальне квантове число визначається орбітальним механічним моментом, тобто моментом кількості руху, що створюється електроном під час його обертання навколо ядра атома елемента. Воно може набувати значень тільки цілих чисел від 0 до  $n - 1$ , де  $n$  — головне квантове число.

Різним значенням  $n$  відповідає різне число можливих значень  $l$ . Так, для першого енергетичного рівня, що характеризується головним квантовим числом  $n = 1$ , можливий лише один підрівень із значенням  $l = 0$ ; у цьому разі єдиний енергетичний підрівень електрона збігається з основним його рівнем, а електронна хмара має кулясту форму. Всі електрони, для яких  $l = 0$ , мають кульову симетрію (рис. 3).

Для  $L$ -шару ( $n = 2$ ) існує два підрівні з побічними квантовими числами 0 і 1,  $M$ -шар ( $n = 3$ ) має три підрівні з побічними квантовими числами 0; 1; 2,  $N$ -шар ( $n = 4$ ) — чотири

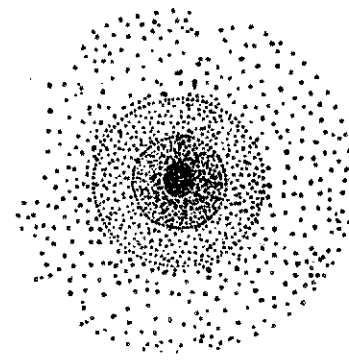


Рис. 3. Електронна хмара 1s-електрона

підрівні з побічними квантовими числами відповідно 0; 1; 2; 3. Число енергетичних підрівнів дорівнює номеру даного енергетичного рівня, тобто значенню головного квантового числа.

Головні квантові числа позначають арабськими цифрами, відповідні їм електронні шари — великими латинськими літерами (*K, L, M* тощо). Енергетичним підрівням електрона в атомі (різними значеннями орбітального квантового числа *l*) присвоєно такі літерні позначення:

Орбітальне квантове число	0	1	2	3	4
Позначення енергетичного підрівня	<i>s</i>	<i>p</i>	<i>d</i>	<i>f</i>	<i>g</i>

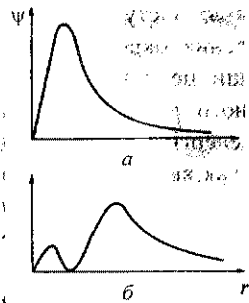


Рис. 4. Графік радіального розподілу електронної густини 1s- (а) та 2s-електронів (б)

Стан електрона в атомі, хмара якого має кулясту форму, називають *s*-станом, а електрони, що перебувають у такому стані, — *s*-електронами; *p*-електронами називають електрони, хмари яких мають форму об'ємних вісімок (гантелей) і які знаходяться на підрівні із значенням орбітального квантового числа  $l = 1$ . На першому енергетичному рівні можуть бути лише *s*-електрони, на другому — *s*- і *p*-електрони, на третьому — *s*-, *p*-, *d*-електрони, на четвертому — *s*-, *p*-, *d*-, *f*-електрони.

На рис. 4 показано розподіл густини електронної хмари кульової симетрії 1s- та 2s-електронів із зростанням відстані від ядра. Залежність густини заряду електрона від його віддаленості від ядра (радіуса) характеризується наявністю сферичної ділянки, де ймовірність перебування електрона найбільша.

На графіку радіального розподілу ймовірності перебування 1s-електрона є один максимум, 2s-електрона — два. Зрозуміло, що для 3s-електрона на аналогічному графіку було б три максимуми. При цьому найбільший максимум розміщений тим далі від ядра, чим вище значення має головне квантове число *n*.

Існують різні способи графічного зображення хвильових функцій: криві радіального розподілу ймовірності перебування електрона (рис. 4, 5), полярні діаграми. Полярна діаграма — це зображення певної поверхні, яка характеризує форму орбіталі. Форма електронної хмари значною мірою визначається кутовою складовою хвильової функції  $\psi$ . Однак частіше користуються полярними діаграмами, які передають не саму величину кутової складової  $\psi$ , а її квадрат. На рис. 6

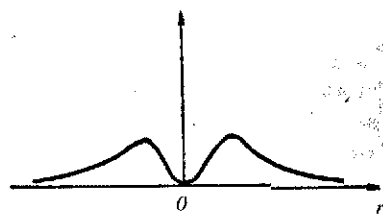


Рис. 5. Графік радіального розподілу ймовірності перебування 2p-електрона

подано полярні діаграми  $\psi^2$ , що відоб-

ражають форму електронних хмар для деяких станів електрона. Положення максимуму на кривій радіального розподілу ймовірності перебування електрона (див. рис. 5) не залежить від вибору напрямку. Такому розподілу ймовірності перебування, наприклад, 2p-електрона відповідає гантелеподібна форма електронної хмари. Вона зосереджена поблизу осі *x*, а в площині *yz* електронної хмари немає — ймовірність виявлення тут 2p-електрона дорівнює нулю. Знаки «+» і «-» стосуються хвильової функції  $\psi$ , яка має різні знаки в різних частинах електронної хмари.

На рис. 6, б наведено схематичне зображення електронної хмари 3d-електрона ( $l = 2$ ), яка має форму «чотирипелюсткової» фігури, причому знаки хвильової функції в «пелюстках» чергуються.

Розміри і форми електронних хмар в атомі не можуть бути довільними, а тільки такими, що відповідають можливим значенням квантових чисел *n* і *l*. Згідно з рівнянням Шредінгера, орієнтація електронної хмари в просторі також чітко визначена і залежить від значення магнітного квантового числа *m*. Поштовхом до введення магнітного квантового числа було відкриття підсилення явища мультиплетності спектральних ліній в електричному (ефект Штарка) та магнітному (ефект Зеемана) полях.

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

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

Спираючись на вищесказане, можна дати ще одне визначення атомної орбіталі (АО). Атомна електронна орбіталь — це стан електрона в атомі, що характеризується певними значеннями квантових чисел *n*, *l* і *m*, тобто певними

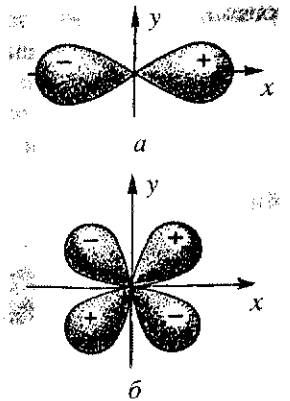


Рис. 6. Схематичне зображення електронних хмар 2p- (а) та 3d-електронів (б)

розмірами, формою та орієнтацією в просторі електронної хмари. На рис. 7 зображено форми і зазначено просторову орієнтацію деяких електронних хмар.

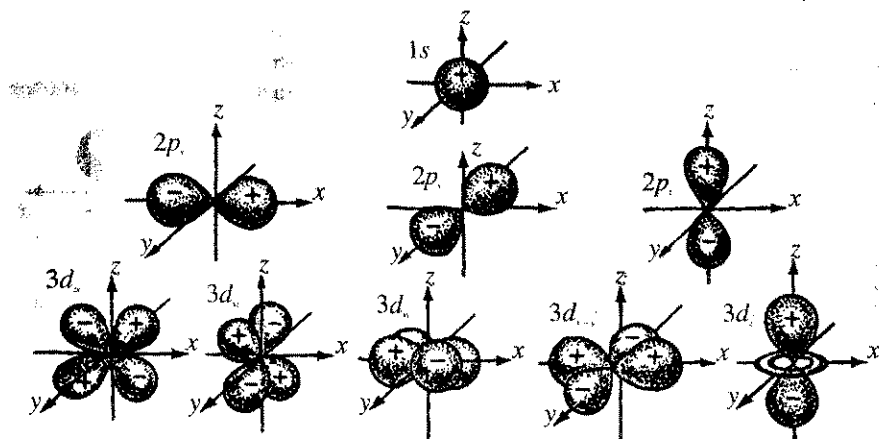


Рис. 7. Форми і просторова орієнтація електронних хмар 1s-, 2p- та 3d-електронів

Оскільки  $s$ -стану електронної хмари відповідає єдине значення магнітного квантового числа  $m$  ( $m = 0$ ), то всі можливі положення її в просторі ідентичні. На відміну від  $s$ -орбіталі, що має форму кулі,  $p$ -,  $d$ - і  $f$ -орбіталі характеризуються певним напрямком у просторі. Якщо електрон перебуває на  $p$ -орбіталі, його хмара витягнута у просторі вздовж осей  $xx'$ ,  $yy'$ ,  $zz'$ , тобто  $p$ -орбіталі розміщуються в просторі трьома способами (три значення  $m$ ), у взаємно перпендикулярних напрямках; відповідні стани електронів позначають  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ .

Напрямок  $d$ -орбіталей збігається з осями координат. Для  $d$ -орбіталей ( $l = 2$ ) можливі п'ять значень магнітного квантового числа і відповідно п'ять різних орієнтацій  $d$ -електронних хмар у просторі, які позначають  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ .

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

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

обертання електрона навколо власної осі). Ось чому в теорії будови атома оперують і четвертим квантовим числом — спіновим квантовим числом, яке може мати тільки два значення:  $+1/2$  і  $-1/2$ , тобто відрізняються ці значення, як і значення інших квантових чисел, на одиницю. Уявлення про спін введено Г. Уленбеком і С. Гаудсмітом у 1925 р. на основі вивчення тонкої структури спектральних ліній лужних металів.

Оскільки електрон обертається навколо власної осі в той або протилежний бік і спінове квантове число здатне набувати тільки двох значень, то на одній і тій самій орбіталі може перебувати тільки два електрони. Для унаочнення кожний електрон на орбіталі позначають стрілкою в енергетичній комірці  $\uparrow$ . Якщо ж на одній орбіталі перебувають два електрони, то вони повинні мати різні спінові числа. Це можна зобразити так:  $\uparrow\downarrow$ . Протилежно напрямлені спіни двох електронів називають *антипаралельними*.

Оскільки енергія електрона в атомі Гідрогену визначається головним квантовим числом  $n$  і не залежить від інших квантових чисел, то може бути декілька станів електрона з однаковою енергією. Ці стани називаються *виродженнями*. Виродження зникає під дією на електрон в атомі зовнішнього електричного або магнітного поля. Електрони у станах з одними й тими самими значеннями  $n$ , але різними значеннями  $m$  і  $s$  по-різному взаємодіють із зовнішнім електричним чи магнітним полем, внаслідок чого енергії електрона в цих станах стають неоднаковими. Цим і пояснюється розщеплення спектральних ліній у разі розміщення джерела випромінювання в електричному або магнітному полі (ефекти Штарка і Зеемана).

### § 3.3. БАГАТОЕЛЕКТРОННІ АТОМИ. ЕЛЕКТРОННІ ФОРМУЛИ

Як і в атомі Гідрогену, в багатоелектронних атомах стан кожного електрона визначається значеннями чотирьох квантових чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m$  і  $s$ . Ці числа набувають таких самих значень, які характерні і для атома Гідрогену. В багатоелектронних атомах кожен окремий електрон рухається не тільки в полі ядра атома, а й у полі інших електронів. У цьому разі електронні хмари окремих електронів ніби зливаються в одну загальну багатоелектронну хмару.

Стан електронів у багатоелектронних атомах і в молекулах описують наближеним розв'язком рівняння Шредінгера, оскільки точний його розв'язок дуже складний. Для всіх наближених методів розв'язування цього рівняння загальним є так зване одноелектронне наближення, тобто припущення, що хвильову функцію багатоелектронної системи можна подати у вигляді суми хвильових функцій окремих електронів. У цьому разі рівняння Шредінгера можна розв'язати окремо для кожного електрона, стан якого визначається так само, як і в атомі Гідрогену, значеннями квантових чисел  $n$ ,  $l$ ,  $m$  і  $s$ . Однак

навіть і в разі такого спрощення розв'язування рівняння Шредингера — дуже складне і трудомістке завдання.

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

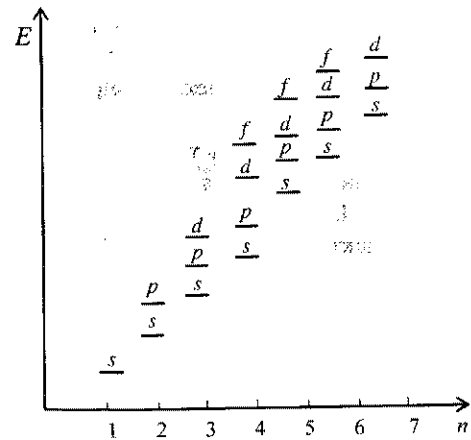


Рис. 8. Відносне розміщення енергетичних рівнів у багатоелектронному атомі

перших двадцяти елементів періодичної системи Д. І. Менделєєва.

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

1) електрони насамперед займають орбіталі з найнижчими рівнями енергії;

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

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

Згідно з принципом Паулі, на кожній орбіталі, яка характеризується певними значеннями чисел  $n, l$  і  $m$ , може перебувати не більш ніж два електрони, спіни яких протилежно напрямлені. Два електрони, що перебувають на одній орбіталі і мають протилежно напрямлені спіни, називаються спареними, поодинокий електрон на орбіталі називається неспареним.

енергії електрона від значення  $l$  стає тим помітнішою порівняно із залежністю від значення  $n$ , чим більше електронів містить атом. Головне квантове число визначає в цьому разі лише деяку енергетичну зону, в межах якої точне значення енергії електрона визначається величиною  $l$ . Послідовність енергетичних рівнів електронів у порядку зростання їх енергії така:

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

На рис. 8 подано орієнтовну схему відносного розміщення енергетичних рівнів у багатоелектронному атомі, яка справедлива для

За принципом Паулі можна підрахувати, яке максимальне число електронів може перебувати на різних енергетичних рівнях і підрівнях в атомі. Оскільки на даному рівні  $n$  може бути стільки само підрівнів, а для кожного підрівня існує  $2l + 1$  орбіталей, можна підрахувати, що на  $s$ -підрівні (одна орбіталь) може перебувати не більш ніж два електрони, на  $p$ -підрівні (три орбіталі) — шість, на  $d$ -підрівні (п'ять орбіталей) — десять і на  $f$ -підрівні (сім орбіталей) — чотирнадцять електронів. Максимальне число електронів  $N$  на енергетичному рівні виражається формулою

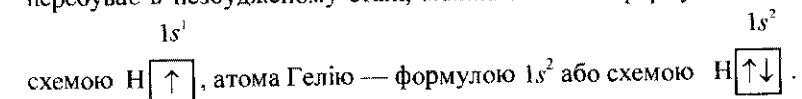
$$N = 2n^2,$$

де  $n$  — головне квантове число.

За цією формулою можна довести, що в першому ( $K$ ), другому ( $L$ ), третьому ( $M$ ) і четвертому ( $N$ ) електронних шарах може перебувати не більш ніж 2, 8, 18 і 32 електрони. Слід пам'ятати, що на останньому енергетичному рівні не може перебувати більше восьми електронів (шар з восьми електронів відповідає завершеному електронному шару атомів інертних газів); на передостанньому енергетичному рівні максимально допустиме число електронів 18, а на третьому з кінця — 32.

Найстійкішому стану електрона в атомі відповідає мінімальне значення його енергії, будь-який інший його стан є збудженим, не стійким, з нього електрон самовільно переходить у стан з нижчим рівнем енергії.

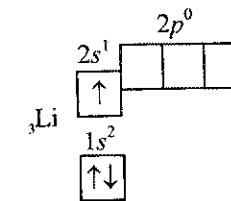
Будову електронних оболонок атомів елементів прийнято записувати за допомогою електронних формул. Електронну структуру атома Гідрогену, що перебуває в незбудженому стані, можна записати формулою  $1s^1$  або подати



У цих електронних формулах арабськими цифрами позначають енергетичні рівні, а латинськими літерами — підрівні.

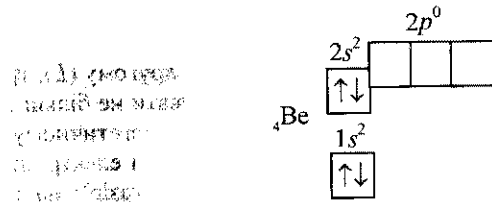
Вгорі, справа від літери, що позначає тип орбіталі, зазначається арабськими цифрами число електронів на даному підрівні.

В атомі Літію, з якого починається другий період, третій електрон уже не може розміститись на орбіталі першого ( $K$ ) електронного шару, тому він займає  $s$ -орбіталь другого шару ( $L$ ). Електронна формула атома Літію  $1s^2 2s^1$ , а схематичне зображення його

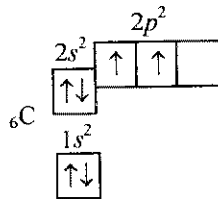


Ця схема показує, що електрони Літію (а їх три) розміщені на двох енергетичних рівнях: перший від ядра рівень, який складається з одного підрівня, повністю заповнений електронами; другий рівень, останній, складається з двох підрівнів ( $2s$  і  $2p$ ), причому  $2s$ -підрівень має тільки одну орбіталь, на якій розміщується один неспарений електрон, три орбіталі  $2p$ -підрівня, яким відповідає вищий рівень енергії, ніж  $2s$ -підрівню, залишаються вільними від електронів.

Атом Берилію має чотири електрони, його електронна структура записується формулою  $1s^2 2s^2$  або зображується схемою



Із збільшенням заряду ядра на одиницю п'ятий електрон заповнює  $2p$ -підрівень і електронна формула атома Бору матиме вигляд  $1s^2 2s^2 2p^1$ . В атома Карбону число електронів на  $2p$ -підрівні зростає до 2; електронна формула атома Карбону  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Згідно з правилом Гунда, два  $p$ -електрони розміщуються так, щоб спіни їх були паралельними:

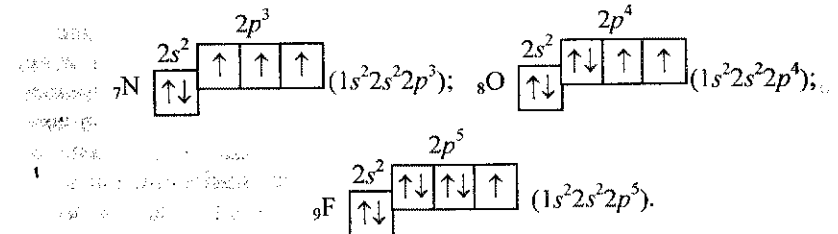


Аналіз атомного спектра Карбону показав, що для незбудженого стану атома Карбону справедлива схема, що відповідає найбільшому можливому значенню сумарного спіна атома (сума спінів усіх електронів, що входять до складу атома).

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

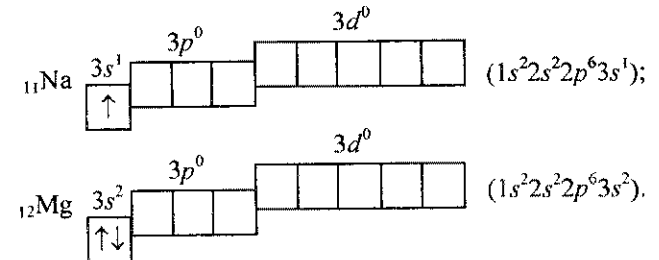
Правило Гунда стверджує, що максимальне значення сумарного спіна атома відповідає стійкому, незбудженому стану, в якому атом має найменшу можливу енергію, але воно не забороняє іншого розподілу електронів в межах підрівня. За будь-якого іншого розподілу електронів енергія атома буде більшою, й атом перебуватиме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

За правилом Гунда легко скласти схеми електронної будови атомів Нітрогену ( $Z = 7$ ), Оксигену ( $Z = 8$ ), Флуору ( $Z = 9$ ) тощо (тут і далі для спрощення вказуватимемо тільки незавершені енергетичні рівні атомів):

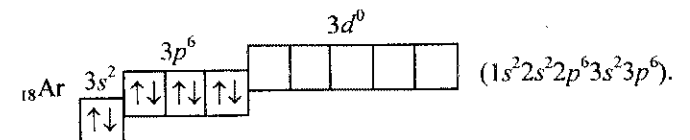


В атома Неону ( $Z = 10$ ) завершується заповнення  $2p$ -підрівня, а разом з ним і другого енергетичного рівня; електронна формула атома Неону  $1s^2 2s^2 2p^6$ .

Елементи третього періоду мають три електронні шари. Атоми Натрію ( $Z = 11$ ) і Магнію ( $Z = 12$ ), подібно до перших елементів другого періоду (Li, Be), містять у зовнішньому електронному шарі відповідно один або два  $s$ -електрони. Схеми електронної будови й електронні формули атомів Натрію і Магнію такі:

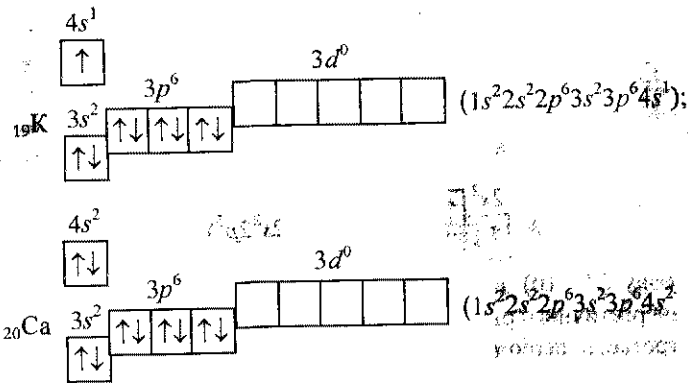


Починаючи з атома Алюмінію ( $Z = 13$ ), відбувається заповнення  $3p$ -підрівня (електронна формула  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ ); у атомів наступних елементів число  $p$ -електронів наростає до елемента Аргону, що має протонне число  $Z = 18$ :



Складніше заповнюються електронні оболонки атомів елементів четвертого періоду — в них є по чотири енергетичних рівні. Атомам Калію і Кальцію передують атом Аргону, у якого повністю заповнені електронами  $3s$ - і  $3p$ -підрівні, але залишилися вільними всі орбіталі  $3d$ -підрівня. В атомів Калію ( $Z = 19$ ) і Кальцію ( $Z = 20$ ) заповнення третього електронного шару тимчасово припи-

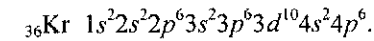
няється і починається заповнення  $s$ -підрівня четвертого енергетичного рівня. Електронні формули і схеми електронних структур атомів Калію і Кальцію такі:



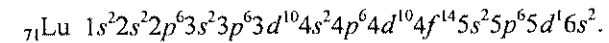
Пояснити ці електронні формули можна, виходячи з того, що енергія електрона в багатоелектронному атомі визначається величинами не тільки головного, а й орбітального квантових чисел. Послідовність заповнення атомних електронних орбіталей залежно від значень  $n$  і  $l$  досліджував російський вчений В. М. Клечковський, який сформулював таке положення: із збільшенням заряду ядра атома послідовне заповнення електронних орбіталей відбувається від орбіталей з меншим значенням суми головного й орбітального квантових чисел ( $n + l$ ) до орбіталей з більшим значенням цієї суми (**перше правило Клечковського**). Електронна будова атомів Калію і Кальцію відповідає цьому правилу; справді, для  $3d$ -підрівня ( $n = 3, l = 2$ ) сума  $n + l$  дорівнює 5, а для  $4s$ -підрівня ( $n = 4, l = 0$ ) ця сума дорівнює 4. Отже, енергія  $4s$ -підрівня менша, ніж  $3d$ -підрівня, тому  $4s$ -підрівень повинен заповнюватись раніше. Звідси випливає, що порушення послідовності заповнення електронами електронних орбіталей в атомів елементів четвертого періоду зумовлене енергетичними причинами.

Послідовність заповнення електронами енергетичних підрівнів атомів наступних за Кальцієм елементів, зокрема Скандію ( $Z = 21$ ), визначається за таким правилом: за однакових значень суми ( $n + l$ ) заповнення орбіталей відбувається послідовно у напрямку зростання головного квантового числа (**друге правило Клечковського**). Це пояснюється тим, що енергію електрона більшою мірою визначає не побічне, а головне квантове число. Ось чому спочатку повинен заповнюватись електронами  $3d$ -підрівень ( $n = 3, l = 2, n + l = 5$ ), а потім  $4p$ -підрівень ( $n = 4, l = 1, n + l = 5$ ) і електронна формула атома Скандію буде  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$ , або  $[\text{Ar}]3d^1 4s^2$ . Далі число електронів на  $3d$ -підрівні наростає аж до остаточного його заповнення в атома Купруму:  $^{22}\text{Ti}$   $[\text{Ar}]3d^2 4s^2$ ;  $^{23}\text{V}$   $[\text{Ar}]3d^3 4s^2$  і т. д. до  $^{29}\text{Cu}$   $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^1$ ,  $^{30}\text{Zn}$   $[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2$ . У решти атомів еле-

ментів четвертого періоду електрони заповнюють зовнішній електронний шар включно до елемента № 36 — Криптону:



Заповнення електронних шарів атомів елементів п'ятого періоду відбувається так само, як і атомів елементів четвертого періоду. Заповнення електронних шарів атомів елементів шостого періоду має свою особливість. Як і в двох попередніх великих періодах, після заповнення електронами зовнішнього електронного шару атомів Цезію і Барію в атомі Лантану починає заповнюватись  $d$ -підрівень передостаннього енергетичного рівня, і його електронна формула така:  $^{57}\text{La} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6 5d^1 6s^2$ , або  $[\text{Xe}]5d^1 6s^2$ . Проте в атомах наступних елементів з протонними числами 58—71 (лантаноїдів) з'являються  $4f$ -електрони. В атомі останнього елемента цієї родини четвертий електронний шар досягає повного завершення і стабілізації; електронна формула 71-го елемента — Лютецію — така:



Заповнення  $5d$ -підрівня, розпочате в атомі Лантану, відновлюється в атомі Гафнію, 72-го елемента, і закінчується в атомі 80-го елемента — Меркурію; у наступних елементів — з 81-го по 86-й — відбувається заповнення  $6p$ -підрівня. Період закінчується інертним елементом Радон, електронна формула атома якого така:  $^{86}\text{Rn} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^6$ .

Структура електронних оболонок атомів елементів сьомого періоду (поки ще незавершеного) має такий самий характер і атомів елементів шостого періоду. На рис. 9 наведено схему послідовності заповнення електронами енергетичних рівнів і підрівнів атомів елементів згідно з правилами Клечковського.

За допомогою електронних формул можна зображувати стан атомів, що перебувають як у збудженому, так і в незбудженому стані. Так, електронна формула атома Алюмінію, який перебуває в незбудженому стані:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ , а в збудженому —  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^2$ .

За допомогою електронних формул можна записувати і йони. Так, йон Натрію  $\text{Na}^+$  має електронну формулу  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^0$ , у нього відсутній  $3s$ -електрон; йон Титану  $\text{Ti}^{2+}$  має електронну формулу  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^0$ , в нього відсутні  $4s$ -електрони, які є у нейтральному атомі.

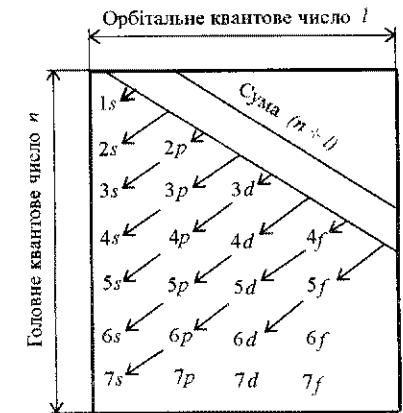


Рис. 9. Послідовність заповнення електронами енергетичних рівнів і підрівнів атомів елементів

## § 34. ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ЕНЕРГЕТИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ АТОМІВ

Поведінка атомів у хімічних процесах значною мірою залежить від того, наскільки міцно їхні електрони утримуються на орбіталах. Для того щоб це встановити, насамперед розглянемо закономірності зміни атомних та йонних радіусів. Поняття про розмір атома не є точним, оскільки електронні хмари не мають різко окреслених меж. Практично доводиться мати справу з радіусами атомів, сполучених між собою тим або іншим типом хімічного зв'язку. Такі радіуси слід розглядати як деякі ефективні величини (тобто такі, що виявляють себе в дії). Ефективні радіуси визначають під час вивчення будови молекул і кристалів. Якщо увявити атоми в кристалах простої речовини у вигляді куль, що дотикаються одна до одної, то можна вважати, що відстань між ядрами сусідніх атомів дорівнює подвоєному радіусу атома. Щоб визначити радіус атома, потрібно найменшу між'ядерну відстань поділити пополам.

Заряджені частинки, що утворюються внаслідок втрати атомом одного чи кількох електронів або внаслідок приєднання до атома зайвих електронів, називаються *йонами*. Йони позначають такими самими хімічними символами, як і атоми, зазначаючи справа вгорі їхні заряди, наприклад:  $Al^{3+}$ ,  $Cl^-$ .

Втрата атомом електронів приводить до зменшення його ефективного розміру, а приєднання електронів — до збільшення. Ось чому радіус катіона (позитивно зарядженого йона) менший, а радіус аніона (негативно зарядженого йона) більший, ніж радіус відповідного нейтрального атома. Так, радіус атома Калію  $K$  становить 0,236 нм, а радіус йона Калію  $K^+$  — 0,133 нм; радіус атома Хлору  $Cl$  та йона хлору  $Cl^-$  відповідно дорівнюють 0,099 і 0,181 нм.

Зміна радіусів атомів елементів у періодичній системі має періодичний характер. У періодах атомні та йонні радіуси елементів із збільшенням заряду ядра атома, як правило, зменшуються. Максимальне зменшення радіусів спостерігається в атомах та йонах елементів малих періодів, що можна пояснити посиленням притягання електронів зовнішнього шару до ядра в міру зростання його заряду. Для елементів великих періодів характерне плавніше зменшення радіусів атомів та йонів елементів, що зумовлено заповненням  $d$ - та  $f$ -підрівнів. Такий ефект називається відповідно  $d$ - і  $f$ -стисненням. Ефекти  $f$ - та  $d$ -стиснення пояснюються тим, що в атомах  $f$ -елементів ( $d$ -елементів) число електронних шарів однакове, із збільшенням заряду ядра посилюється притягання електронів до ядра, внаслідок чого радіуси йонів зменшуються.

У підгрупах елементів радіуси атомів і однотипних йонів, як правило, зростають: більшою мірою в підгрупах елементів, що характеризуються заповненням  $s$ - та  $p$ -підрівнів зовнішнього електронного шару, і меншою мірою — тих, що характеризуються заповненням  $d$ -підрівнів. Для прикладу

наведемо значення атомних та йонних радіусів (у нанометрах) елементів головних підгруп першої та другої груп:

I група			II група		
Li	0,155	$Li^+$ 0,068	Be	0,113	$Be^{2+}$ 0,034
Na	0,189	$Na^+$ 0,098	Mg	0,160	$Mg^{2+}$ 0,074
K	0,236	$K^+$ 0,133	Ca	0,197	$Ca^{2+}$ 0,104
Rb	0,248	$Rb^+$ 0,149	Sr	0,215	$Sr^{2+}$ 0,120

Слід зазначити ще одну особливість підгруп атомів елементів, що характеризуються забудовою  $d$ -підрівнів. Атомні та йонні радіуси елементів, розмішених у п'ятому та шостому періодах, приблизно однакові. Це пояснюється тим, що зростання радіусів атомів і йонів за рахунок збільшення числа електронних шарів у разі переходу від п'ятого до шостого періоду компенсується  $4f$ -стисненням, викликаним заповненням  $4f$ -підрівня в атомах елементів шостого періоду.

Хімічну природу елемента можна оцінити за здатністю його атомів втрачати (перетворюватись на позитивно заряджений йон) або приєднувати (перетворюватись на негативно заряджений йон) електрони. Ця здатність кількісно характеризується відповідно енергією йонізації атома та його спорідненістю до електрона.

*Енергією йонізації називають енергію, яку потрібно затратити для відщеплення електрона від незбудженого атома з перетворенням останнього на позитивно заряджений йон. Мінімальна енергія, необхідна для цього, називається потенціалом йонізації.* В разі затрати достатньої кількості енергії від атомів з протонними числами, більшими за одиницю, можна відщепити два, три і більше електронів. Енергію, потрібну для відщеплення від атома першого електрона, часто називають першим потенціалом йонізації  $I_1$ , енергію, потрібну для відщеплення електрона від йона з одним позитивним зарядом — другим потенціалом йонізації  $I_2$  і т. д. Енергію йонізації виражають у кілоджоулях на моль (кДж/моль) або в електронвольтах на атом (eВ/атом).

*Найменша напруга зовнішнього поля, за якої швидкість електронів стає достатньою для йонізації атомів, називається потенціалом йонізації цих атомів і виражається у вольтах (В).*

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

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

Проте атоми можуть не тільки віддавати, а й приєднувати електрони. Енергія, що виділяється в процесі приєднання електрона до нейтрального атома, називається спорідненістю атома до електрона. Спорідненість до

електрона, так само як і енергію йонізації, виражають в електронвольтах. Наприклад, спорідненість до електрона атомів Гідрогену, Оксигену і Флуору відповідно дорівнює 0,75, 1,47 і 3,52 eВ.

Для атомів металів приєднання електронів є енергетично невигідним: спорідненість до електрона атомів більшості металів наближається до нуля або має від'ємне значення. Спорідненість до електрона атомів неметалів тим більша, чим ближче до інертного газу розміщений неметал у періодичній системі елементів. У періодах і групах спорідненість до електрона атомів елементів змінюється закономірно, відповідно до характеру електронних структур атомів. Найбільшою спорідненістю до електрона характеризуються атоми елементів головної підгрупи сьомої групи періодичної системи Д. І. Менделєєва, найменшою (і навіть негативною) — атоми з конфігурацією  $ns^2$  (Be, Mg, Zn) та  $ns^2np^6$  (Ne, Ar, Kr) або з наполовину заповненим  $p$ -підрівнем (N, P, As). Це підтверджується стійкістю таких електронних конфігурацій.

Щоб з'ясувати питання, буде від атома даного елемента легше відщеплюватись чи приєднуватись електрон, слід зіставити обидві його характеристики: енергію йонізації і спорідненість до електрона.

Для характеристики здатності атома утримувати електрони американський хімік Л. Полінг запропонував величину, яку він назвав *електронегативністю*. Мірою електронегативності атома є півсума енергії його йонізації та спорідненості до електрона.

Значення електронегативностей атомів деяких елементів відносно електронегативності атома Флуору, яка прийнята такою, що дорівнює 4, подано в табл. 2. З таблиці видно, що неметали мають вищу електронегативність, ніж метали. Чим активніший метал, тим менша його електронегативність, і навпаки, чим активніший неметал, тим більша його електронегативність.

Таблиця 2. Відносна електронегативність атомів деяких елементів (за Л. Полінгом)

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

Отже, електронегативність атомів елементів збільшується в періодах зліва направо, тобто від металів до неметалів. Максимальну електронегативність

виявляє Флуор, мінімальну — Францій. У головних підгрупах електронегативність атомів елементів зменшується із збільшенням протонного числа і маси атомів, у побічних — перший з перехідних елементів має підвищене значення електронегативності, далі воно зменшується, а потім, в міру зростання маси атома, знову підвищується. Причини цього явища, яке впливає на хімічні характеристики атомів елементів, пов'язані із зміною радіусів атомів під час заповнення внутрішніх електронних шарів.

### § 3.5. МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ АТОМІВ

Під час обертання електрона навколо ядра атома та навколо власної осі виникають відповідні магнітні поля і з'являється так званий орбітальний та спіновий магнетизм. Магнітні сили, що відповідають цим видам магнетизму, сумуються, тому, щоб їх визначити, потрібно додати всі спінові й орбітальні складові магнітних сил в атомі, беручи до уваги можливі орієнтації спінів.

Залежно від того, чи є в даній системі атомів неспарені електрони, чи немає, досліджувані елементи виявлятимуть різні магнітні властивості. Якщо атом має тільки спарені електрони, то він не виявляє парамагнітних властивостей, оскільки спінові складові магнітних сил взаємно скомпенсовані. Наявність в атомі тільки спарених електронів зумовлює діамагнетизм (діамагнітні речовини відштовхуються зовнішнім магнітним полем). Наявність в атомі неспарених електронів зумовлений парамагнетизм (парамагнітні речовини притягуються зовнішнім магнітним полем).

Для кількісної характеристики магнітних властивостей речовин користуються поняттями *магнітної сприйнятливості* та *магнітного моменту*. Якщо речовину об'ємом  $V$  вміщено в магнітне поле з напруженістю  $H$  та градієнтом  $\frac{\partial H}{\partial x}$  (градієнт показує, як змінюється напруженість магнітного поля  $H$  із зміною відстані  $x$ ), то на речовину діє сила

$$F = KVH \frac{\partial H}{\partial x},$$

де  $K$  — коефіцієнт, що називається магнітною сприйнятливістю.

На практиці доводиться користуватись магнітними сприйнятливостями 1 г ( $\chi_M$ ), 1 моль ( $\chi_M$ ) і 1 см<sup>3</sup> ( $\chi_V$ ) речовини. Магнітна сприйнятливість 1 моль речовини називається *мольною магнітною сприйнятливістю* речовини, вона дорівнює:

$$\chi_M = K \frac{M}{\rho},$$

де  $\rho$  — густина речовини;  $M$  — молярна маса речовини.



За магнітними властивостями речовини поділяються на три групи: діамагнітні, парамагнітні та феромагнітні. Діамагнітна сприйнятливість має від'ємну величину, парамагнітна — додатну. До парамагнітних речовин належать газоподібні кисень, оксид нітрогену(II), оксид хлору(IV), кристали металів (Na, K, Al, Mn тощо).

Феромагнітними називаються речовини з дуже високою магнітною сприйнятливістю (залізо, нікель, кобальт).

Види магнетизму зумовлені стабільними власними магнітними моментами (спіновий момент) електронів і нуклонів атомів речовини. Завдяки обертанню електронів навколо ядра атома створюється додатковий магнітний момент (орбітальний момент). Власні магнітні моменти нуклонів майже в тисячу разів менші, ніж спінові моменти електронів, тому ними можна знехтувати. Досліди показують, що для йонів перехідних елементів четвертого періоду можна знехтувати й орбітальним магнітним моментом і за магнітними властивостями цих йонів робити висновки про число неспарених електронів.

Отже, діамagnetизм речовин зумовлений відсутністю власного магнітного моменту в атомів або молекул; для парамагнітних речовин характерні некомпенсовані магнітні моменти електронів, тобто в їхніх атомах завжди є неспарені електрони.

Намагніченість газоподібних парамагнітних речовин прямо пропорційна напруженості магнітного поля й обернено пропорційна абсолютній температурі (закон Кюрі):

$$\delta = \frac{N_A^2 \mu^2 H}{3RT}, \text{ або } \chi = \frac{N_A^2 \mu^2}{3RT},$$

де  $N_A$  — число Авогадро;  $\mu$  — магнітний момент однієї молекули;  $T$  — абсолютна температура;  $R$  — універсальна газова стала;  $\delta$  — намагніченість речовини;  $\chi$  — парамагнітна сприйнятливість речовини (тобто намагніченість при  $H = 1$ ).

Парамагнітна сприйнятливість речовин, що перебувають у рідкому або твердому стані, залежить від температури (закон Кюрі—Вейса):

$$\chi = \frac{N_A^2 \mu^2}{3R(T + \Delta)},$$

де  $\Delta$  — константа Вейса.

Атоми і молекули таких речовин характеризуються власним магнітним моментом і сильною взаємодією частинок між собою.

За законами Кюрі та Кюрі—Вейса можна обчислити магнітний момент  $\mu$  атома або молекули, дослідивши їх парамагнітну сприйнятливість при декількох температурах.

Мольна магнітна сприйнятливість  $\chi_M$  зв'язана з магнітним моментом молекули  $\mu$  залежністю

$$\mu = 2,84 \sqrt{\chi_M T}.$$

Визначивши експериментально парамагнітну сприйнятливість і обчисливши магнітний момент атома, в разі суто спінового магнетизму можна знайти і число неспарених електронів:

$$\mu = \sqrt{n(n-2)},$$

де  $n$  — число неспарених електронів.

Дослідження магнітних моментів йонів металів показало, що нехтування орбітальною складовою не веде до великих похибок, а розрахунки за формулою, де враховано тільки спіновий магнітний момент, дають досить точні результати.

Теоретичні й експериментальні дані збігаються, якщо припустити, що виміряні магнітні моменти відповідають найбільшому числу неспарених електронів; електрони спочатку розміщуються на всіх можливих орбіталах по одному і лише потім спарюються відповідно до правила Гунда. Отже, результати дослідження магнітних властивостей речовин підтверджують цю закономірність. Значення вимірювання магнітних характеристик полягає і в тому, що за величиною магнітного моменту можна судити про тип зв'язку у молекулах та кристалах різних речовин.

### § 3.6. ВПЛИВ ЕЛЕКТРОННОЇ БУДОВИ АТОМІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕМЕНТІВ

Як видно із схем електронних структур атомів елементів, більшість електронів спарені. Неспареними бувають електрони, розміщені на всіх підрівнях останнього енергетичного рівня,  $d$ -електрони передостаннього та  $f$ -електрони третього з кінця енергетичних рівнів.

Якщо спарюються електрони з однаковими енергіями і протилежними спінами, то стан їх стабілізується. Утворення валентних зв'язків даного атома з іншим зумовлюють тільки неспарені електрони. В разі достатнього зближення двох атомів, що мають неспарені електрони, стає можливим перекривання електронних хмар. Внаслідок цього між атомами виникає ділянка підвищеної електронної густини, що зумовлює утворення хімічного зв'язку.

Дуже стійкими, тобто енергетично вигідними, є заповнені електронні шари  $ns^2$ ,  $ns^2 np^6$ ,  $ns^2 np^6 nd^{10}$ ,  $ns^2 np^6 nd^{10} nf^{14}$ , а

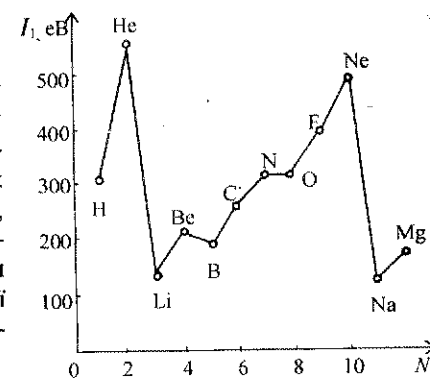
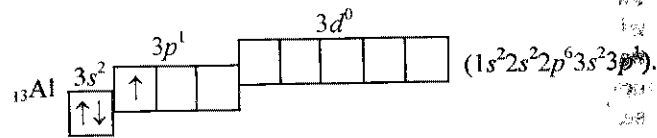


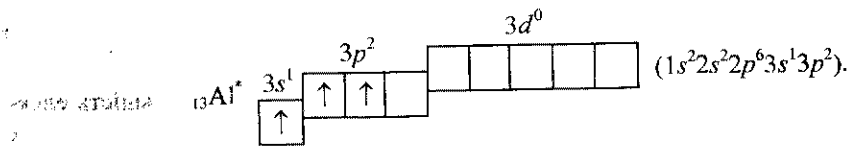
Рис. 10. Зміна перших потенціалів йонізації в ряду атомів елементів перших двох періодів

також, згідно з правилом Гунда, шари, що містять половинну кількість  $f$ -,  $d$ - і навіть  $p$ -електронів. Це підтверджується результатами дослідження потенціалів йонізації. На рис. 10 показана зміна перших потенціалів йонізації  $I_1$  елементів перших двох періодів. Потенціал йонізації атома Нітрогену, що має електронну формулу  $1s^2 2s^2 2p^3$ , більший, ніж атомів Карбону  $1s^2 2s^2 2p^2$  й Оксигену  $1s^2 2s^2 2p^4$ , що підтверджує більшу стійкість електронного шару  $s^2 p^3$  порівняно з  $s^2 p^2$  або  $s^2 p^4$ .

Хімічна активність елемента, його здатність виявляти ту чи іншу валентність залежить від стабільності зовнішніх та передостанніх електронних шарів його атома. Валентність атома здебільшого визначається за кількістю  $s$ - і  $p$ -електронів зовнішнього шару. Так, в атомі Алюмінію, що перебуває у незбудженому стані, є лише один неспарений електрон:

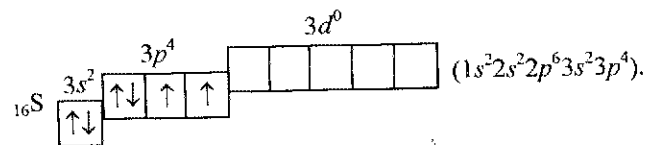


Енергії  $s$ - і  $p$ -підрівнів дуже близькі, тому під час збудження атома Алюмінію один із його 3  $s$ -електронів переходить на вільну  $3p$ -орбіталь:

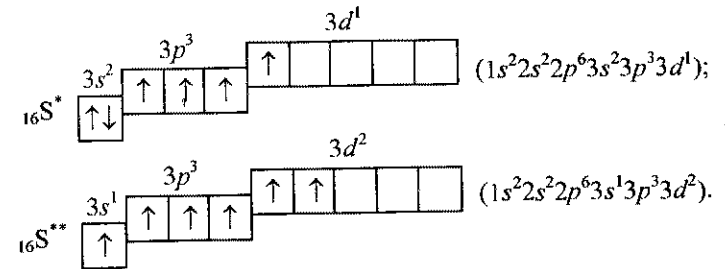


Атом Алюмінію у збудженому стані має три неспарених електрони і може брати участь в утворенні трьох хімічних ковалентних зв'язків.

У підвищенні валентності елемента вирішальну роль можуть відігравати  $d$ -орбіталі останнього енергетичного рівня його атома. Атоми елементів однієї й тієї самої підгрупи можуть виявляти різну валентність залежно від того, мають вони вільні (вакантні)  $d$ -орбіталі, чи ні. Так, атоми Оксигену і Сульфуру — аналоги. Зовнішній електронний шар атома Оксигену можна зобразити формулою  $2s^2 2p^4$ . Однак, хоча Оксиген і належить до шостої групи, він може утворювати тільки два хімічних зв'язки, оскільки у нього є лише два неспарених електрони. В атомі Сульфуру останній рівень ( $n = 3$ ) має три ( $l = 0, l = 1, l = 2$ )  $s$ -,  $p$ - і  $d$ -підрівні з близькими енергіями:



Під час збудження атома Сульфуру електрони із  $3s$ - і  $3p$ -підрівнів переходять на вільні  $d$ -орбіталі, і число неспарених електронів може збільшуватись до чотирьох або шести:



Отже, Сульфур може виявляти валентність два, чотири і навіть шість, тоді як Оксиген завжди двовалентний.

Аналогічно можна пояснити причину того, що атом Флуору, маючи тільки один неспарений електрон, завжди виявляє валентність, що дорівнює одиниці, а аналог Флуору — Хлор — здатний виявляти валентність 1, 3, 5, 7. Річ у тім, що в атомі Хлору на останньому енергетичному рівні є вільні  $d$ -орбіталі, які під час збудження атома можуть заповнюватись електронами  $3s$ - та  $3p$ -підрівнів внаслідок «розпаровування» останніх.

На валентність атомів впливають також  $d$ -електрони передостаннього шару, якщо він незаповнений. Так, максимальну валентність атома Хрому визначає не один, а всі шість неспарених електронів ( $4s^1$  і  $3d^5$ ).

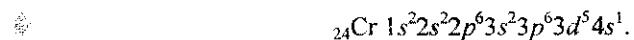
Валентність атомів металів підгрупи Купруму також зумовлена станом передостаннього  $d$ -підрівня. Атоми елементів цієї підгрупи (Cu, Ag, Au) мають таку загальну електронну формулу:  $ns^2 np^6 nd^{10} (n+1)s^1$ . Оскільки система, що містить  $s^1$ -електрон, нестійка, а енергії  $nd$ -,  $(n+1)s$ -,  $(n+1)p$ -електронів дуже близькі, під час збудження атомів Купруму, Аргентуму, Ауруму  $d$ -електрон може переходити на  $(n+1)p$ -орбіталь. В результаті ці атоми матимуть по три неспарених електрони, тобто вони можуть утворювати один, два або три хімічні зв'язки.

В атомів металів підгруп Цинку і Галію не виявляється здатність до «розпаровування»  $d$ -електронів, атоми цих елементів виявляють максимальну валентність, яка дорівнює числу зовнішніх електронів. Електронний шар  $s^2 p^6 d^{10}$  дуже стійкий, і деякою мірою нагадує зовнішній шар  $s^2 p^6$ , тому його іноді називають псевдоінертногазовим шаром. Нестійкий  $s^2 p^6 d^{10}$  шар тільки в атомів елементів підгрупи Купруму, в яких він тільки сформувався, а за цим шаром йде нестійка система  $s^1$ .

Стійкістю  $d^5$ - та  $f^7$ -підрівнів у атомах відповідних елементів можна пояснити меншу валентність останніх, ніж загальне число неспарених електронів.

Зокрема, Манган, електронна формула атома якого  ${}_{25}\text{Mn } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ , легше виявляє валентність 2, ніж інші валентні форми.

В атомі Хрому через стійкість  $d^5$ -підрівня спостерігається «провалювання» електрона із зовнішнього електронного шару на передостанній:



«Провалювання» електронів спостерігається в атомах Європію та Ітербію: в атомі Європію електрон із  $5d$ -підрівня «провалюється» на  $4f$ -підрівень, доповнюючи його до стійкої  $4f^7$ -конфігурації, в атомі Ітербію «провалювання»  $5d^1$ -електрона зумовлене стійкістю  $4f^{14}$ -структури. Цим і можна пояснити двовалентність елементів Європію та Ітербію, тоді як для всіх інших лантаноїдів більш характерною є валентність 3. Проте «провалювання» електронів можливе тільки тоді, коли для завершення даного підрівня не вистачає одного-двох електронів, а також коли число електронів на  $d$ -підрівні атома наближається до 5 або 10, а на  $f$ -підрівні — до 7 або 14.

Різні електронні шари неоднаковою мірою впливають на властивості відповідних атомів. Зміна числа електронів у зовнішньому шарі викликає різку зміну властивостей елементів. Так, різко відмінні за своїми властивостями елементи Літій і Берилій, атоми яких мають зовнішні електронні шари  $2s^1$  і  $2s^2$ , тобто відрізняються за числом  $s$ -електронів; елементи Карбон і Нітроген, атоми яких мають зовнішні шари  $2s^2 2p^2$  і  $2s^2 2p^3$ , що відрізняються за числом  $p$ -електронів.

Значно слабкіше впливає на властивості елементів зміна числа електронів у передостанньому шарі. Елементи Титан і Ванадій мають дуже близькі електронні структури:  ${}_{22}\text{Ti } [\text{Ar}]3d^2 4s^2$  та  ${}_{23}\text{V } [\text{Ar}]3d^3 4s^2$ . Відмінність в електронній структурі їхніх атомів стосується лише числа електронів на  $3d$ -підрівні. Титан і Ванадій — метали приблизно однакової активності і здатності виявляти змінну валентність.

Велику подібність Феруму, Кобальту і Ніколу, а також платинових металів можна пояснити особливо незначним впливом  $d$ -електронів передостаннього шару їхніх атомів на властивості елементів у тому разі, коли число їх наближається до 10.

Ще меншою мірою на властивості елементів впливає третій з кінця електронний шар. Цим пояснюється подібність елементів-лантаноїдів, електронні шари атомів яких відрізняються тільки за числом  $4f$ -електронів.

Отже, на хімічну індивідуальність атомів елементів впливають, насамперед,  $s$ - і  $p$ -електрони зовнішнього шару і значно менше  $d$ - і  $f$ -електрони шарів, розміщених глибше, за числом яких відрізняються атоми елементів однієї родини.

Елементи, останні і передостанні електронні шари атомів яких мають однакову будову, називаються *повними аналогами* і характеризуються великою подібністю між собою. Наприклад, Натрій і Калій — повні аналоги.

Елементи, останні електронні шари атомів яких забудовані однаково, а передостанні — по-різному, називаються *неповними аналогами*. Наприклад, Калій і Купрум — неповні аналоги, оскільки їхні атоми у зовнішньому електронному шарі мають по одному  $s$ -електрону, а будова передостанніх шарів різна ( $ns^2 np^6$  та  $ns^2 np^6 nd^{10}$ ).

Крім класифікації елементів, що впливає з періодичного закону, всі хімічні елементи можна поділити на кілька класів за характером заповнення електронних шарів атомів. Так, елементи, що характеризуються заповненням  $s$ -підрівня атомів, називаються  $s$ -елементами. До  $s$ -елементів належать елементи першого періоду, а також елементи головних підгруп першої та другої груп інших періодів. У цьому класі атомів хімічних елементів валентними є тільки зовнішні  $s$ -електрони.

Елементи, атоми яких характеризуються заповненням  $p$ -підрівня зовнішнього електронного шару, називаються  $p$ -елементами. Правильніше ці елементи називати  $sp$ -елементами, оскільки їх валентність визначається числом зовнішніх  $s$ - і  $p$ -електронів. До  $sp$ -елементів належать елементи другого і третього періодів, а також елементи непарних рядів великих періодів, починаючи з III групи.

$d$ -Елементами (правильніше  $sd$ -елементами) називаються елементи, атоми яких характеризуються заповненням  $d$ -підрівня передостаннього електронного шару. До них належать елементи великих періодів, що стоять після лужноземельних металів до підгрупи Цинку; їх валентність визначається числом  $s$ -електронів останнього та числом  $d$ -електронів передостаннього енергетичного рівня.

Лантаноїди та актиноїди називаються  $f$ -елементами (лантаноїди  $4f$ -, актиноїди —  $5f$ -елементами). В атомах цих елементів відбувається заповнення  $f$ -підрівнів третього з кінця енергетичного рівня;  $d$ - та  $f$ -елементи інакше називаються *перехідними металами*, оскільки ці елементи займають *проміжне положення* між активними  $s$ -металами та  $sp$ -металами-аналогами Алюмінію, після якого у третьому періоді розміщені неметали.

Отже, зіставлення електронних формул атомів елементів дає змогу пояснити відмінність між інертними газами, металами і неметалами, а також поділ елементів на головну та побічну підгрупи. В атомах елементів головних підгруп, як правило, заповнений передостанній рівень, вони мають валентні  $s$ - або  $sp$ -електрони. Атоми елементів побічних підгруп мають у зовнішньому електронному шарі лише  $s$ -електрони, а на передостанньому енергетичному рівні містять  $ns^2 np^6 nd^{1-10}$  електронів. Звідси стає зрозумілим, чому інертні гази належать до головної підгрупи VIII групи, а родина Феруму та платинові метали — до побічної. Отже, теорія будови атома обґрунтувала поділ елементів на періоди, групи і родини в періодичній системі Д. І. Менделєєва. Крім цього, вона пояснила більшість відомих аналогій між елементами й обґрунтувала поділ елементів на групи за характером забудови електронних шарів атомів.

### § 3.7. ЗНАЧЕННЯ ПЕРІОДИЧНОГО ЗАКОНУ ТА ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ ЕЛЕМЕНТІВ Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

Періодичний закон і періодична система елементів Д. І. Менделєєва мають велике наукове і філософське значення. Насамперед, періодичний закон стверджує матеріальну єдність світу. Цей закон, як вважав датський фізик Н. Бор, є яскравим маяком для досліджень у галузі хімії, фізики, мінералогії, техніки.

Періодичний закон Д. І. Менделєєва не тільки узгоджується із загальними законами діалектики, а й наочно їх ілюструє. Із зростанням протонних чисел або атомних мас елементів відбуваються якісні зміни — перехід від одного елемента до іншого. Так, збільшення протонного числа на одиницю в разі переходу від Гідрогену до Гелію зумовлює різочу відмінність цих двох елементів за хімічними властивостями. Це має прямий зв'язок із законом діалектики про перехід кількісних змін у якісні.

Періодичний закон і періодична система елементів яскраво ілюструють також інший закон діалектики — закон єдності і боротьби протилежностей. Якісні стрибки, які спостерігаються в періодичній системі елементів, завжди є наслідком внутрішніх протиріч. Так, метали і неметали виступають як протилежності, але ці протилежності не випадкові, вони є невід'ємними частинами внутрішнього протиріччя, властивого кожному елементу. Різкої відмінності між металами і неметалами немає. Досить часто один і той самий елемент може виявляти як металічні, так і неметалічні властивості.

Періодичний закон у вивченні взаємозв'язку між елементами підтверджує єдність і боротьбу таких протилежностей, як окреме і загальне. Адже важко собі уявити вивчення елемента без урахування його місця в періодичній системі, відношення до інших елементів, тобто без посннання двох протилежностей.

Величезне значення мають періодичний закон і періодична система елементів Д. І. Менделєєва для розвитку хімічної науки та інших наук.

Періодичний закон забезпечив наукову класифікацію хімічних елементів на періоди, групи, підгрупи, родини. Спираючись на періодичний закон та періодичну систему елементів, можна правильніше формулювати такі загальнохімічні поняття, як хімічний елемент, ізотопи тощо. З погляду періодичного закону Д. І. Менделєєва хімічний елемент — це тип атомів із певним протонним числом, ізотопи — різновиди елементів, а не самостійні елементи. З періодичного закону видно, що максимальна валентність атомів елементів майже завжди збігається з номером групи, і тому легко можна розрізнити такі сполуки, як пероксид барію  $\text{BaO}_2$  та оксид плюмбуму(IV)  $\text{PbO}_2$ , йодид талію(III)  $\text{TlI}_3$  та сполуку  $\text{KI}_3$ , яку правильніше було б записати  $\text{KI} \cdot \text{I}_2$  і віднести до комплексних солей.

Періодичний закон дав метод визначення й уточнення атомних мас, можливість передбачати існування нових сполук для відомих елементів і відкрити невідомі елементи.

Глибоке осмислення періодичної системи привело її автора до висновку, що «стрибки» у властивостях елементів, які не є сусідами, але розміщені поблизу один від одного, повинні означати наявність між ними ще невідомих і невідкритих елементів. Порівнювання властивостей елементів-сусідів за періодичною системою дало йому змогу описати властивості невідкритих елементів. Д. І. Менделєєв позначив такі елементи префіксами «ека» (один) або «дві» (два). В третій групі було передбачено існування елемента Екаалюмінію (ЕІ), його властивості були наперед описані Д. І. Менделєєвим у 1870 р., а в 1875 р. цей елемент відкрив Лекок де Буабодран і назвав його Галієм. Французький вчений був вражений тим, з якою точністю Д. І. Менделєєв описав властивості цього невідомого для нього елемента.

У 1879 р. Л. Ф. Нільсон відкрив передбачений Д. І. Менделєєвим Екабор і назвав його Скандієм; властивості Скандію збігаються з передбаченими. Д. І. Менделєєв детально описав також 72-й елемент — Екасиліцій. У 1886 р. К. А. Вінклер відкрив цей елемент і назвав його Германієм. Властивості Германію повністю відповідали тим, які описав для нього Д. І. Менделєєв.

В наш час періодичний закон відіграє велику роль у дослідженні трансуранових елементів, які добувають штучно. На основі періодичного закону було відкрито цілу групу елементів — інертні гази.

Періодичний закон дав змогу створити теорію будови атома, яка, в свою чергу, розкрила фізичний зміст періодичного закону Д. І. Менделєєва. Про взаємозв'язок між періодичним законом і теорією будови атома в 1889 р. Д. І. Менделєєв писав, що періодична змінність простих і складних тіл підкоряється якомусь вищому закону, природу якого, а тим більше причину, поки що немає засобів охопити. Ймовірно, вона криється в основних засобах внутрішньої механіки атомів та частинок.

Завдяки періодичному закону Д. І. Менделєєва було передбачено, а потім і синтезовано значну кількість елементів, які не існують у природі. Один із синтезованих трансуранових елементів із протонним числом 101 за пропозицією відомого американського вченого Г. Сиборга названо на честь Д. І. Менделєєва — Менделевієм.

Дальший розвиток науки блискуче підтвердив пророчі слова Д. І. Менделєєва про те, що періодичному закону не загрожує руйнування, його чекає лише надбудова і розвиток.

### § 3.8. РАДІОАКТИВНІСТЬ. АТОМНЕ ЯДРО

**Природна радіоактивність. Радіоактивні ряди. Закон зміщення.** З періодичного закону Д. І. Менделєєва випливає, що протонне число елемента є його фундаментальною характеристикою. Оскільки заряд ядра атома чисельно дорівнює протонному числу елемента, то й заряд ядра — фундаментальна характеристика елемента, тобто заряд ядра визначає індивідуальність елемента. В разі скороченого позначення нуклідів прийнято біля хімічного символу

елемента зліва вгорі зазначати нуклонне (масове) число, а зліва внизу — заряд ядра:  $^{16}_8\text{O}$ ;  $^{17}_8\text{O}$ ;  $^{18}_8\text{O}$ .

Незважаючи на дуже малий розмір, ядра атомів також подільні.

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



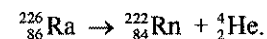
Визначення явищу радіоактивності можна дати, використавши поняття про ізотопи: *радіоактивністю називається самочинне перетворення нестійких ядер атомів одного хімічного елемента на ядра атомів іншого елемента, яке супроводжується випусканням елементарних частинок*. Радіоактивність, яку виявляють ізотопи елементів, що існують у природі, називається *природною радіоактивністю*.

Швидкість радіоактивних перетворень різна для різних ізотопів. Вона характеризується *сталю радіоактивного розпаду*, яка показує, скільки атомів радіоактивного нукліда розпадається за 1 с. Встановлено, що кількість атомів радіоактивного нукліда, яка розпадається за одиницю часу, пропорційна загальній кількості атомів цього нукліда і залежить від величини сталої радіоактивного розпаду. Наприклад, якщо протягом деякого періоду розпалася половина загальної кількості атомів радіоактивного нукліда, то в наступний такий самий період розпадеться половина залишку, тобто вдвоє менше, ніж за попередній період, і т. д.

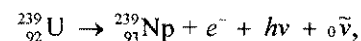
Тривалість життя радіоактивного нукліда характеризують *періодом піврозпаду*, тобто таким проміжком часу, протягом якого розпадається половина початкової кількості цього нукліда. Наприклад, період піврозпаду Радону становить 3,85 доби, Радію — 1620 років, Урану — 4,5 мільярда років.

Відомі такі типи радіоактивних перетворень:  $\alpha$ -розпад,  $\beta$ -розпад, спонтанний (самочинний) поділ ядер. Ці типи радіоактивних перетворень супроводжуються випусканням  $\alpha$ -частинок, електронів, позитронів,  $\gamma$ -проміння.

У процесі  $\alpha$ -розпаду ядро атома радіоактивного елемента випускає ядро атома Гелію  $^4_2\text{He}$ , внаслідок чого заряд ядра атома вихідного радіоактивного елемента зменшується на дві одиниці, а масове число — на чотири. Наприклад, перетворення атома Радію на атом Радону можна записати рівнянням



Ядерну реакцію  $\beta$ -розпаду, що супроводжується випусканням електронів, позитронів або захопленням орбітальних електронів, також можна записати рівнянням

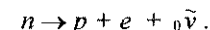


де  $e^-$  — електрон;  $h\nu$  — квант  $\gamma$ -випромінювання;  $\bar{\nu}$  — антинейтрино (елементарна частинка, маса спокою якої і заряд дорівнюють нулю).

Можливість  $\beta$ -розпаду пов'язана з тим, що, згідно з сучасними уявленнями, нейтрон може перетворюватись за певних умов на протон, випускаючи при цьому електрон та антинейтрино. Протон і нейтрон — два стани однієї й тієї самої ядерної частинки — *нуклона*. Цей процес можна зобразити схемою



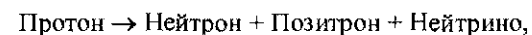
або



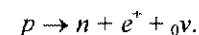
У процесі  $\beta$ -розпаду атомів радіоактивного елемента один із нейтронів, що входить до складу ядра атома, випускає електрон та антинейтрино, перетворюючись на протон. У цьому разі позитивний заряд ядра збільшується на одиницю. Такий вид радіоактивного розпаду називається *електронним  $\beta$ -розпадом* ( $\beta^-$ -розпадом).

Отже, якщо ядро атома радіоактивного елемента випускає одну  $\alpha$ -частинку, утворюється ядро атома нового елемента з протонним числом на дві одиниці меншим, а при випусканні  $\beta$ -частинки — ядро нового атома з протонним числом на одиницю більшим, ніж у вихідного. У цьому і полягає суть закону зміщення Содді—Фаянса.

Ядра атомів деяких нестабільних ізотопів можуть випускати частинки, що мають позитивний заряд +1 і масу, близьку до маси електрона. Ця частинка називається *позитроном*. Отже, можливе перетворення протона на нейтрон згідно зі схемою

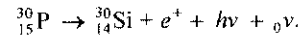


або



Перетворення протона на нейтрон спостерігається лише в тому разі, коли нестабільність ядра викликана надлишковим вмістом у ньому протонів. Тоді

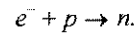
один із протонів перетворюється на нейтрон, а позитрон і нейтрино, що виникають при цьому, вилітають за межі ядра; заряд ядра зменшується на одиницю. Наприклад:



Такий тип радіоактивного розпаду називається *позитронним  $\beta$ -розпадом* ( $\beta^+$ -розпадом).

Отже, внаслідок  $\beta$ -розпаду ядра атома радіоактивного елемента утворюється атом елемента, зміщеного на одне місце вправо ( $\beta$ -розпад) або вліво ( $\beta^+$ -розпад) від вихідного радіоактивного елемента.

Зменшення заряду ядра радіоактивного атома на одиницю може бути викликане не тільки  $\beta^+$ -розпадом, а й електронним захопленням, внаслідок чого один із електронів найближчого до ядра електронного шару (*K*-шару, зрідка *L*- або *M*-шарів) захоплюється ядром. Цей електрон з одним із протонів ядра утворює нейтрон:



Теорію будови ядра атома розробили у 30-х роках ХХ ст. українські вчені Д. Д. Іваненко та Є. М. Гапон, а також німецький вчений В. Гейзенберг. Згідно з цією теорією, ядра атомів складаються з позитивно заряджених протонів та електронейтральних нейтронів. Відносні маси цих елементарних частинок майже однакові (маса протона 1,00728, маса нейтрона — 1,00866). Протони і нейтрони (нуклони) утримуються в ядрі дуже міцними ядерними силами. Ядерні сили діють тільки на дуже малих відстанях — порядку  $10^{-15}$  м.

Силу утримування нуклонів можна обчислити за законом Ейнштейна:  $E = mc^2$ . При цьому слід виходити з так званого дефекту мас, тобто зменшення маси ядра порівняно з сумою мас нейтронів і протонів, що входять до його складу. Так, маса ядра атома нукліда Гелію дорівнює 4,001506, в той час як сума мас двох протонів і двох нейтронів становить  $4,031882$  ( $2 \cdot 1,007276 + 2 \cdot 1,008665$ ), тобто під час утворення ядра атома Гелію дефект маси досягає 0,030376, а під час утворення 1 моль ядер атомів Гелію —  $3 \cdot 10^{-5}$  кг.

Отже, скориставшись законом Ейнштейна і беручи до уваги, що під час утворення ядра атома Гелію з двох протонів та двох нейтронів маса зменшується на 0,030376, знайдемо енергію, що виділяється при цьому. Вона дорівнюватиме 28,2 МеВ. Під час утворення одного моля ядер атомів Гелію з протонів і нейтронів виділяється  $3 \cdot 10^{-5} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 2,7 \cdot 10^{11}$  Дж енергії. Ця кількість енергії приблизно дорівнює тій кількості, яку виробляє протягом години Дніпрогес. Отже, енергія зв'язку нуклонів у ядрі атома дуже велика, вона в мільйони разів перевищує енергію зв'язку атомів у молекулі. Ось чому під час хімічних реакцій речовин ядра атомів не змінюються.

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

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

$$A = Z + N$$

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

ізотопи	${}_{20}^{40}\text{Ca}$ (20p, 20n)	${}_{20}^{42}\text{Ca}$ (20p, 22n)	${}_{20}^{43}\text{Ca}$ (20p, 23n)
ізобари	${}_{18}^{40}\text{Ar}$ (18p, 22n)	${}_{19}^{40}\text{K}$ (19p, 21n)	${}_{20}^{40}\text{Ca}$ (20p, 20n)
ізотони	${}_{54}^{136}\text{Xe}$ (54p, 82n)	${}_{56}^{138}\text{Ba}$ (56p, 82n)	${}_{57}^{139}\text{La}$ (57p, 82n)

Вважають, що в ядрах атомів нуклони розміщуються шарами, які можуть бути заповненими, і отже стійкими, і незаповненими — нестійкими. Якщо в ядерних шарах розміщено 2, 8, 14, 20, 28, 50 або 82 протони або нейтрони, то такі шари називаються заповненими, а наведені числа нуклонів — «оболонковими», або «магічними». Ядра можуть містити магічні числа протонів ( ${}_{28}\text{N}$ ,  ${}_{50}\text{Sn}$ ), магічні числа нейтронів ( ${}_{38}^{88}\text{Sr}$ ,  ${}_{57}^{139}\text{La}$ ), а також подвосні магічні числа нуклонів ( ${}_{2}^4\text{He}$ ,  ${}_{14}^{28}\text{Si}$ ,  ${}_{20}^{40}\text{Ca}$ ).

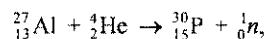
Для визначення мас ядер атомів, аналізу ізотопного і хімічного складу речовини застосовують мас-спектрометричний метод дослідження. *Мас-спектрометрія* (мас-спектрографія) — це метод дослідження й аналізу речовини, що ґрунтується на йонізації атомів і молекул, які входять до її складу, з наступною реєстрацією спектра мас йонів, що утворилися. Метод полягає в тому, що ці йони розділяють в електричних і магнітних полях за величиною відношення їх маси до заряду  $m/e$  і реєструють за допомогою спеціальних приладів (мас-спектрометрів і мас-спектрографів). За одержаними мас-спектрами знаходять маси і відносний вміст компонентів у досліджуваній речовині. Метод застосовується для аналізу дуже малих кількостей речовини (до  $10^{-13}$  г), аналітичні можливості його значно зростають, якщо обробляти мас-спектри на комп'ютері.

Крім оболонкової, існують ще дві теорії будови ядра: *краплинна*, в якій ядро розглядається як краплина рідини, що включає менші краплини, та *узагальнена* теорія, яка поєднує в собі дві перші.

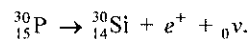
Спонтанним поділом називається *самочинний розпад ядер атомів важких елементів на два або більше число ядер атомів елементів, розміщених у середній частині періодичної системи*. Елементи, розміщені наприкінці періодичної системи, не мають стабільних ізотопів. Вони зазнають радіоактивного розпаду і перетворюються на нові елементи. Якщо новоутворений елемент теж радіоактивний, він розпадатиметься з утворенням третього, четвертого і т. д. елемента, доки не утворяться атоми стабільного нукліда. Ряд елементів, що утворилися один з одного внаслідок такого розпаду, називається *радіоактивним рядом*. Наприклад, ряд Урану, що включає вихідний, проміжні і кінцевий продукти розпаду, починається з радіоактивного  $^{238}_{92}\text{U}$  (з періодом піврозпаду  $T_{1/2} = 4,51 \cdot 10^9$  років) і закінчується стабільним нуклідом  $^{206}_{82}\text{Pb}$ . Проміжними продуктами є:  $^{230}_{90}\text{Th}$ ,  $^{226}_{88}\text{Ra}$ ,  $^{222}_{86}\text{Rn}$ ,  $^{218}_{84}\text{Po}$ ,  $^{214}_{82}\text{Pb}$  тощо.

Відомо *чотири радіоактивних ряди*, і всі вони пов'язані з актиноїдами: *ряд Торію*, або *4n-ряд*, *ряд Нептунію* ( $4n + 1$ ), *ряд Урану* — *Радію* ( $4n + 2$ ) і *ряд Урану* — *Актинію* ( $4n + 3$ ). Величина  $4n + a$  визначає масові числа членів ряду ( $n$  — ціле число).

**Штучна радіоактивність.** Штучна радіоактивність була відкрита в 1933 р. І. Кюрі і Ф. Жоліо-Кюрі, які виявили, що під час бомбардування ядер деяких легких атомів (елементи Бор, Магній, Алюміній тощо)  $\alpha$ -частинками вони випускають позитрони. Коли ж усунути джерело  $\alpha$ -частинок, то випускання позитронів не припиниться відразу, а триватиме ще деякий час. Отже, під час бомбардування  $\alpha$ -частинками ядра атомів легких елементів перетворюються на радіоактивні, що характеризуються певною тривалістю життя і випускають позитрони. Цей процес, наприклад для ядра атома Алюмінію, можна записати в дві стадії:



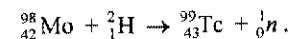
де  $^{30}_{15}\text{P}$  — нестабільний нуклід Фосфору, добутий штучно (радіофосфор, період піврозпаду його становить 3 хв 15 с), який розпадається з утворенням стабільного ядра:



Розділ хімії, що вивчає радіоактивні елементи та їхні властивості, називається *радіохімією*. Для здійснення ядерної реакції частинка, що бомбардує атом, повинна мати велику енергію. Існують спеціальні установки (циклотрони, синхрофазотрони та інші прискорювачі), які дають змогу надати елементарним та іншим частинкам енергію, достатню для здійснення реакцій. В ядерних реакціях використовуються пучки нейтронів, що

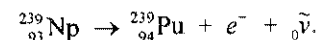
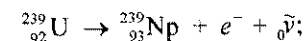
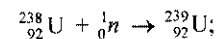
виникають у процесі роботи ядерних реакторів, а також  $\alpha$ -частинки, протони, дейтрони. Ядерні реакції можна здійснювати також, використовуючи опромінювання ( $\gamma$ -проміння).

У 1937 р. в результаті проведення ядерної реакції бомбардування нукліда Молібдену-98 ядрами Дейтерію вперше вдалося добути невідомий раніше елемент з протонним числом 43, який був названий Технецієм Тс:

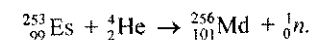


Вирішальну роль у розвитку ядерної хімії відіграло відкриття у 1939 р. поділу ядер атомів Урану нейтронами з виділенням колосальної енергії. Це відкриття започаткувало атомну енергетику і забезпечило широке застосування радіоактивних ізотопів і радіоактивного випромінювання в різних галузях науки, медицини, сільського господарства і промисловості.

У 1940 р. було синтезовано перший трансурановий елемент — Нептуній. Процес відбувався під дією нейтронів на нуклід Урану  $^{238}_{92}\text{U}$ . При цьому утворювався нестабільний  $\beta$ -радіоактивний нуклід Урану  $^{239}_{92}\text{U}$ , який самочинно розпадався, випускаючи  $\beta$ -частинки і перетворюючись на новий, також радіоактивний елемент із протонним числом 93 — Нептуній Np. Останній, теж випускаючи  $\beta$ -частинки, перетворювався на елемент із протонним числом 94 — Плутоній Pu. Отже, дією нейтронів на радіоактивний Уран-238 можна добути два трансуранових елементи — Нептуній і Плутоній:

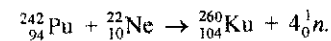


У 50-х роках група вчених під керівництвом американського вченого Г. Сиборга синтезувала ізотопи трансуранових елементів із протонними числами 95—103. Так, 101-й елемент Менделєвій Md добуто в 1955 р. під час бомбардування атомів Ейнштейнію Es  $\alpha$ -частинками:

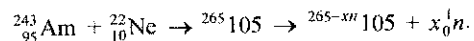


Російські вчені на чолі з академіком Г. М. Флеровим у 1964 р. синтезували нуклід 104 елемента і назвали його на честь видатного радянського фізика І. В. Курчатова Курчатовієм Ku. Нині цьому елементу присвоєно назву Резерфордій.

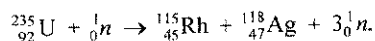
Вихідним елементом для здійснення цієї ядерної реакції був радіоактивний нуклід Плутонію-242, бомбардуючими частинками — ядра атомів Неону:



У 1970 р. в цій самій лабораторії було синтезовано 105-й елемент. Ядерна реакція відбувалася між нуклідом елемента Америцію-243 та ядрами атомів Неону:



Для атомної енергетики дуже важливою сировиною є Уран, особливо нуклід Уран-235, вміст якого у природній урановій руді досягає 0,7 %. Захоплюючи нейтрони, ядра атомів Урану-235 розпадаються на два осколки з приблизно однаковими масами. Під час цього розпаду випускається кілька нейтронів — вторинні нейтрони, і виділяється величезна кількість енергії. Наприклад, під час розпаду ядер атомів 1 г Урану-235 виділяється  $75 \cdot 10^9$  Дж енергії. Розпад ядер атомів Урану-235 супроводжується випусканням більшого числа нейтронів, ніж їх затрачено:

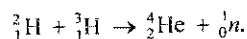


тому за наявності достатньої критичної маси  ${}_{92}^{235}\text{U}$  реакція розпаду набуває ланцюгового характеру, тобто вторинні нейтрони можуть захоплюватися іншими ядрами Урану-235 і, в свою чергу, спричиняти їх розпад, що призведе до лавиноподібного збільшення числа окремих актів реакції. Для підтримання безперервного процесу розпаду маса шматка урану-235 повинна бути не меншою, ніж критична маса. В невеликому шматку урану ланцюгова реакція може обірватися, оскільки деякі вторинні нейтрони вилітатимуть за межі шматка урану, не встигнувши зіткнутися з ядром атома нукліда, здатного до розпаду.

У разі неконтрольованого розпаду урану ланцюговий процес може набути характеру вибуху (на цьому ґрунтується дія атомних бомб). Щоб керувати реакцією розпаду урану, слід регулювати швидкість процесу зміною числа нейтронів. Для цього застосовують спеціальні стержні, що поглинають зайві нейтрони.

Джерелом ядерної енергії для промислових цілей служать плутоній-239 і нуклід урану-233, ядра атомів яких подібно до нукліда урану-235, захоплюючи нейтрони, розпадаються з виділенням величезної кількості енергії.

Джерелом енергії може служити також ядерний синтез, наприклад, синтез ядер атомів Гелію з ядер атомів Дейтерію і Тритію:



Внаслідок перебігу цієї реакції на кожен грам реакційної суміші виділяється  $35 \cdot 10^{10}$  Дж енергії, тобто майже в 5 разів більше, ніж під час розпаду 1 г урану-235. Проте, щоб забезпечити перебіг цієї реакції, потрібно досягти температури понад 1 млн. градусів. Нині вдалося здійснити тільки некеровану термоядерну реакцію синтезу ядер атомів Гелію, яка призводить до вибуху величезної сили (на цьому ґрунтується дія водневих бомб). У багатьох краї-

нах останнім часом ведуться дослідження з метою розробки керованого процесу термоядерного синтезу.

Велике значення як для науки, так і для виробництва мають радіоактивні ізотопи різних хімічних елементів, які широко застосовуються в медицині, сільському господарстві, промисловості. Особливо поширений метод «мічених» атомів, який ґрунтується на тому, що хімічні властивості радіоактивних і стабільних нерадіоактивних ізотопів практично не відрізняються. Виявляють радіоактивні ізотопи за їх випромінюванням. Радіоактивність є своєрідною ознакою, яка дає змогу простежити за поведінкою елемента під час перебігу різних хімічних реакцій і його фізичних перетворень. Метод «мічених» атомів дав змогу розв'язати чимало проблем біології, фізіології, медицини тощо. За допомогою «мічених» атомів вивчені питання, які неможливо було розв'язати іншими методами.

Наприклад, досліджено обмін речовин у живому організмі. Зокрема виявлено, що за порівняно невеликий період часу організм майже повністю оновлюється. Атоми, що входять до складу різних тканин організму, замінюються новими. Лише атоми Феруму, як показало вивчення ізотопного складу крові, є винятком із цього правила. Ферум входить до складу гемоглобіну крові. В разі введення в їжу радіоактивних атомів Fe-59 виявлено, що вони майже не надходять у кров, і тільки в тому випадку, коли запаси Феруму в організмі вичерпані, Ферум починає засвоюватись організмом.

Радіоактивні ізотопи застосовуються також у медицині для встановлення діагнозу, лікування деяких хвороб.

У техніці радіоактивні ізотопи широко використовуються для дослідження дифузії металів, процесів, що відбуваються в доменних печах. За  $\gamma$ -випромінюванням радіоактивних речовин досліджують структуру металевих виробів з метою виявлення в них дефектів (мікротріщин, порожнин тощо).

Широко застосовується метод «мічених» атомів в агротехніці. Наприклад, щоб виявити, яке з фосфорних добрив краще засвоюється рослинами, в різні добрива добавляють радіоактивний фосфор-32. Досліджуючи пізніше ці рослини на радіоактивність, можна визначити кількість засвоєного ними Фосфору з різних добрив.

У сільському господарстві радіоактивні ізотопи використовують для опромінення насіння рослин. Обробка насіння невеликими дозами  $\gamma$ -проміння сприяє підвищенню врожайності. Підвищені дози радіації викликають різні мутації у рослин і мікроорганізмів. В окремих випадках це сприяє появі мутантів з новими цінними властивостями (радіоселекція). Так були виведені деякі нові сорти пшениці, квасолі та інших культур, а також одержані високопродуктивні штами мікроорганізмів, що застосовуються у виробництві антибіотиків.  $\gamma$ -Випромінювання радіоактивних ізотопів використовують також для боротьби з шкідниками сільського господарства.



## Запитання для самоконтролю

1. Які факти свідчать про складність будови атома?
2. Поясніть роль теорії Бора у вивченні електронних структур атомів.
3. Що таке електрон? Узгодьте це поняття з основними положеннями квантової механіки. Напишіть рівняння стану електрона атома Гідрогену.
4. Які основні характеристики визначають енергію та рух електрона навколо ядра атома?
5. За якими обов'язковими правилами формуються електронні оболонки атомів?
6. Який зв'язок існує між магнітними властивостями речовини та її електронною будовою?
7. Чим відрізняється природна радіоактивність від штучної?

## Розділ 4

# ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК І БУДОВА МОЛЕКУЛ

## § 4.1. УТВОРЕННЯ ТА ТИПИ ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Теорія будови атома крім властивостей елементів пояснила процес утворення молекул, а також природу хімічного зв'язку. Під хімічним зв'язком слід розуміти силу, яка діє між атомами і забезпечує сполучення їх у молекулу або кристал. У разі зближення двох атомів між їхніми електронними оболонками та ядрами починають діяти певні сили, які зумовлюють взаємовплив останніх. Взаємодія зарядів є причиною виникнення сил, які залежно від ряду чинників призводять до притягання або відштовхування атомів, але в усіх випадках зміна відстані між атомами пов'язана із зміною потенціальної енергії системи.

Сучасна наука розглядає утворення хімічного зв'язку як процес, внаслідок перебігу якого загальна енергія системи електронів і ядер атомів, що взаємодіють, зменшується.

Зменшення енергії зумовлене тим, що електрони одночасно притягуються до двох ядер. Внаслідок перекривання електронних хмар у разі зближення атомів у просторі між ядрами цих атомів виникає ділянка підвищеної густини негативного електричного заряду. Позитивно заряджені ядра притягуються в напрямку цієї ділянки перекривання електронних хмар, що й забезпечує стійкість молекули.

Отже, хімічний зв'язок — це наслідок взаємодії електронів і ядер атомів, що приводить до зменшення енергії системи.

Відомо кілька типів хімічного зв'язку. Основними є ковалентний та йонний. Всі типи хімічних зв'язків мають електронну природу. Сполучення атомів різних елементів у молекулу зумовлене їх прагненням до утворення енер-

гетично найстійкіших електронних систем — завершених зовнішніх електронних шарів.

Вивчення природи хімічного зв'язку найдоцільніше починати з розгляду механізму утворення найбільш універсального ковалентного зв'язку.

## § 4.2. КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК. МЕТОД ВАЛЕНТНИХ ЗВ'ЯЗКІВ

Відомо, що найстійкішими є електронні оболонки, в яких всі електрони спарені, оскільки в цьому разі вони перебувають у стані найменшого енергетичного напруження. В разі спарювання двох електронів з однаковими енергіями й з антипаралельними спінами їх стан стабілізується, а енергія знижується.

У 1907 р. російський вчений М. О. Морозов, а в 1916 р. американський фізикохімік Дж. Льюїс висловили припущення, що хімічний зв'язок може утворюватись, якщо виникає спільна пара електронів, що одночасно належить двом атомам. Ця ідея стала провідною для розроблення сучасної теорії ковалентного зв'язку.

У 1927 р. В. Гейтлер і Ф. Лондон на основі квантово-механічних розрахунків довели, що під час зближення атомів, електрони яких мають однаково напрямлені спіни, збільшується сила їх відштовхування, а під час зближення атомів, електрони яких мають спіни, напрямлені в протилежні боки, наростає сила притягання, але до певного моменту, доки наступить відштовхування ядер.

На рис. 11 наведено залежність енергії взаємодії двох атомів Гідрогену від відстані між їхніми ядрами  $r_0$ . Під час зближення атомів Гідрогену, електрони яких мають однаково напрямлені спіни (крива *a*), енергія системи монотонно зростає, зближення атомів Гідрогену стає енергетично не вигідним, і молекула утворитись не може. Коли ж зближуються атоми, електрони яких мають протилежно напрямлені спіни (крива *b*), енергія системи знижується, доки не досягне деякого мінімального значення, що відповідає між'ядерній відстані  $r_0$ , після чого знову починає зростати. Мінімальна енергія і відповідає умовам утворення молекули водню з атомів з відстанню між ядрами  $r_0$ .

Якщо під час сполучення двох атомів утворюються спільні пари електронів, що обертаються у полі ядер обох атомів, то такий зв'язок назива-

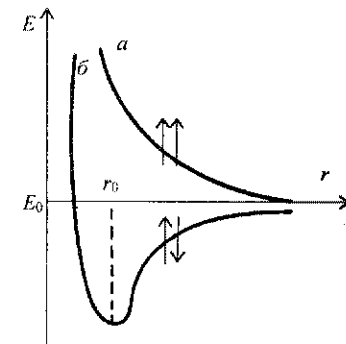


Рис. 11. Енергія системи, що складається з двох атомів Гідрогену

вається ковалентним. Ковалентний зв'язок може утворюватись за участю двох, чотирьох і шести узагальнених електронів.

Ковалентний зв'язок характеризується *поляризованістю, насичуваністю та напрямленістю*. Природа ковалентного зв'язку виявляється в особливій квантово-механічній взаємодії електронів, яка забезпечує утримання атомів. У цьому разі атомні орбіталі валентних електронів перекриваються, внаслідок чого густина негативного електричного заряду в між'ядерному просторі зростає (рис. 12).

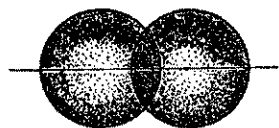
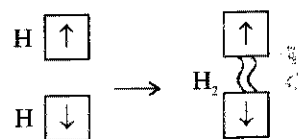


Рис. 12. Схема перекривання атомних електронних хмар у молекулі водню

Процес «спарювання» електронів під час утворення молекули водню можна подати такою схемою:



Хвилясті лінії на схемі означають, що в молекулі водню кожен електрон перебуває на орбіталях не вихідних атомів, а рухається в силовому полі, утвореному двома ядрами атомів Гідрогену. Якщо валентні електрони позначити крапками, то ковалентний зв'язок між атомами Гідрогену можна зобразити схемою



Наближений квантово-механічний розрахунок молекули водню, зроблений В. Гейтлером і Ф. Лондоном, згодом був використаний для пояснення механізму утворення хімічного зв'язку в складніших молекулах і став відправним пунктом для розвитку теорії хімічного зв'язку, що дістала назву *методу валентних зв'язків (ВЗ)*.

Згідно з цим методом, молекулу або кристал з атомними ґратками можна уявити як сукупність атомів, сполучених між собою завдяки перекриванню атомних орбіталей. Метод валентних зв'язків ґрунтується на припущенні, що електрони, які не беруть участі в утворенні зв'язків, розміщені на тих самих орбіталях, що й в ізолюваних атомах. Основу методу ВЗ становлять положення, наведені нижче.

1. Ковалентний зв'язок утворюється двома електронами з протилежно напрямленими спінами; спільна пара електронів належить обом атомам.

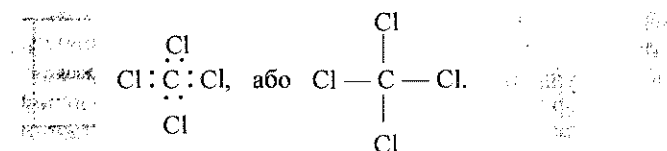
Різні комбінації двоелектронних двоцентрових (тобто локалізованих у просторі між двома ядрами) зв'язків, які відображують електронну структуру молекули, названі *валентними схемами*.

Всі можливі хімічні зв'язки в молекулі можна представити як комбінації двоцентрових двоелектронних зв'язків.

2. Міцність ковалентного зв'язку визначається мірою перекривання електронних хмар атомів, між якими виникає зв'язок: чим повніше перекриваються електронні хмари, тим міцніший зв'язок.

Метод валентних зв'язків дав змогу пояснити властивості молекул та комплексів, в яких чітко виявляються локалізовані двоелектронні зв'язки.

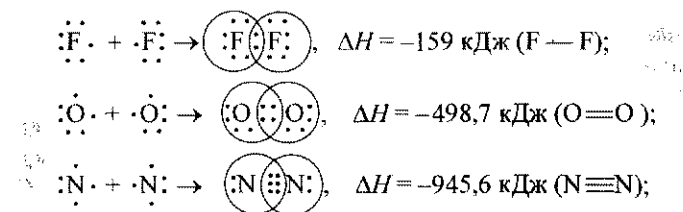
Ковалентні зв'язки можуть утворюватись також між атомами Карбону, між атомами Карбону і багатьма іншими атомами. Атом Карбону в незбудженому стані має електронну формулу  $1s^2 2s^2 2p^2$ , тобто в зовнішньому електронному шарі містить два неспарених електрони. Збуджений атом Карбону має чотири неспарених електрони:  $1s^2 2s^1 2p^3$ , тому під час сполучення його, наприклад, з атомом Хлору, який містить один неспарений електрон ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ ), утворюються чотири ковалентних зв'язки:



Під час утворення зв'язку С—Сl виділяється енергія, яка компенсує витрату енергії на збудження атомів. Рискою у графічній формулі зображено одну спільну пару електронів між двома ковалентно сполученими атомами.

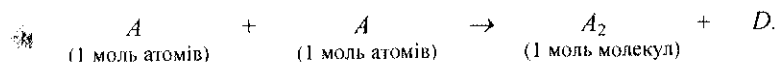
Якщо атоми в молекулі сполучені за допомогою однієї спільної пари електронів (одного зв'язку), то зв'язок носить назву *ординарного*. Коли зв'язок між атомами здійснюється за допомогою двох спільних пар електронів, він називається *подвійним*, якщо ж атоми сполучені трьома хімічними зв'язками, — *потрійним*.

Утворення ковалентного зв'язку між атомами Флуору, Оксигену й Нітрогену можна подати схемами:



Завдяки взаємодії цих атомів, що завершується встановленням між ними ковалентного зв'язку, навколо кожного атома утворюється стійка конфігурація із восьми електронів. З наведених схем також видно, що утворення потрійного зв'язку між атомами Нітрогену супроводжується, порівняно з утворенням інших розглянутих молекул, виділенням найбільшої кількості енергії, тому молекула азоту характеризується високою стійкістю, чим і пояснюється хімічна пасивність азоту.

Важливою характеристикою хімічного зв'язку є енергія його утворення, що чисельно дорівнює зміні енергії внаслідок перебігу такого процесу:

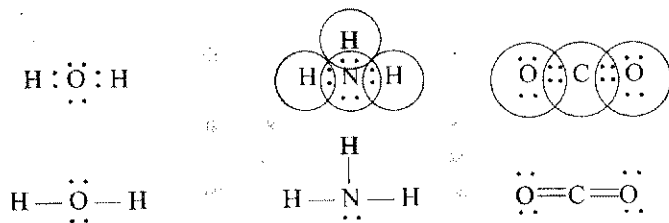


Величина  $D$  називається *енергією зв'язку*. Чисельно вона дорівнює кількості теплоти, що виділяється під час утворення з атомів  $6,02 \cdot 10^{23}$  молекул за нормальних умов. Величина, обернена величині  $D$ , називається *енергією дисоціації* (розриву) зв'язку.

Другою важливою характеристикою зв'язку є рівноважна між'ядерна відстань, що називається *довжиною зв'язку*. В табл. 3 наведено найважливіші характеристики хімічного зв'язку, який утворюється між двома атомами в молекулах простих речовин.

Зіставляючи параметри ряду молекул, утворених атомами деяких елементів другого періоду (фтор, кисень, азот), можна зробити висновок, що із збільшенням кратності зв'язку енергія його зростає, а довжина — зменшується.

Будову молекул деяких складних речовин, наприклад води, аміаку, оксиду карбону(IV), можна зобразити схемами



У зовнішньому електронному шарі кожного атома Нітрогену у молекулі аміаку міститься вісім електронів, а навколо ядер атомів Гідрогену обертається по два електрони, що утворюють стійку «гелієву» оболонку. Такі самі оболонки мають атоми Гідрогену у молекулі води, у молекулі оксиду карбону(IV) зовнішні шари всіх трьох атомів — восьмиелектронні. Число спільних пар електронів, що сполучають атом даного елемента з іншими атомами, тобто число ковалентних зв'язків, які утворює атом, називається *ковалент-*

*ністю елемента у відповідній сполуці*. Так, ковалентність Нітрогену в молекулах  $N_2$  і  $NH_3$  дорівнює трьом, ковалентність Оксигену у молекулах  $H_2O$  і  $CO_2$  — двом.

Ковалентний зв'язок утворюється переважно в разі сполучення атомів неметалів. Серед простих речовин і хімічних сполук із ковалентним зв'язком є тверді, рідкі та газоподібні речовини.

### § 4.3. НЕПОЛЯРНИЙ І ПОЛЯРНИЙ КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Типовий ковалентний зв'язок виникає між атомами одного елемента, наприклад, у молекулах водню, кисню, азоту, хлору тощо. *Спільна пара електронів, за допомогою якої здійснюється ковалентний зв'язок, розміщується у просторі симетрично відносно ядер обох атомів*. Такий ковалентний зв'язок називається *неполярним*, або *гомеополярним*. неполярний ковалентний зв'язок може утворитися не тільки між однаковими атомами, а й між атомами з близькими електронегативностями. Якщо ж електронегативності атомів, що сполучаються між собою, відрізняються, то спільна пара електронів зміщується в бік одного з цих атомів. У цьому разі порушується симетрія розподілу електричного заряду. З одного кінця такого зв'язку буде надлишок позитивного заряду, а з другого — негативного.

*Полярний, або гетерополярний, зв'язок — це такий ковалентний зв'язок, що характеризується зміщенням спільної пари електронів у бік одного із сполучених цим зв'язком атомів*.

Зміщення спільної пари електронів у разі утворення полярного ковалентного зв'язку призводить до того, що середня густина негативного електричного заряду буде вищою поблизу більш електронегативного атома і нижчою — поблизу менш електронегативного. Отже, один атом набуде надлишкового негативного, а другий — надлишкового позитивного заряду. Ці заряди називаються *ефективними* (реальними) *зарядами* атомів у молекулі.

Прикладів утворення полярних ковалентних зв'язків можна навести дуже багато. Так, під час сполучення атома Гідрогену з атомом Хлору зв'язуюча їх електронна пара зміщується в бік атома Хлору, що зумовлює виникнення на атомі Хлору часткового негативного заряду, який дорівнює 0,17 заряду електрона, а на атомі Гідрогену — часткового позитивного заряду такої самої величини. Молекула  $H^{+0,17}Cl^{-0,17}$  є полярною молекулою. Її можна розглядати як систему двох однакових за абсолютною величиною, але протилежних за знаком зарядів, що перебувають на певній відстані один від одного. Такі системи називаються *електричними диполями*.

Залежно від того, між якими парами атомів виникає полярний зв'язок, центри позитивних і негативних зарядів у молекулі можуть розміщуватись на різних відстанях один від одного. Отже, диполі, що утворюються, відрізн-

няються за своєю полярністю. Полярність молекули кількісно оцінюють величиною дипольного моменту  $\mu$ , що є добутком абсолютного значення заряду електрона на відстань між центрами позитивного і негативного зарядів у молекулі:

$$\mu = ql,$$

де  $q$  — заряд електрона;  $l$  — відстань між центрами зарядів, або довжина диполя.

Довжина диполя — величина порядку розміру молекули ( $10^{-10}$  м), заряд електрона становить  $1,602 \cdot 10^{-19}$  Кл. Дипольні моменти вимірюють у кулон-метрах або дебаях ( $1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$  Кл · м).

У багатьох молекулах, подібних за будовою, дипольний момент зростає із збільшенням різниці електронегативностей атомів, що входять до складу молекули. Так, дипольні моменти HCl, HBr і HI дорівнюють відповідно 1,04; 0,79; 0,38D.

Дипольні моменти неполярних молекул ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $N_2$  тощо) дорівнюють нулю; дипольні моменти молекул з полярним ковалентним зв'язком більші від нуля, але менші за  $4D$ , дипольні моменти молекул з йонним зв'язком перебувають у межах  $4-11D$ .

Багатоатомні молекули також можуть бути полярними (асиметричний розподіл заряду) і неполярними (симетричний розподіл заряду). За асиметричного розподілу заряду дипольний момент молекули буде відрізнятися від нуля, тому кожному зв'язку в цьому разі можна приписати певний дипольний момент. Проте слід мати на увазі, що дипольний момент кожного зв'язку потрібно розглядати як вектор, тобто враховувати його напрямок. Дипольний момент прийнято вважати напрямленим від позитивно зарядженого кінця диполя до негативно зарядженого. Сумарний дипольний момент молекули дорівнює векторній сумі дипольних моментів окремих зв'язків.

За деякими властивостями певної речовини, зокрема за її діелектричною проникністю, що показує, у скільки разів взаємодія між різномісними зарядами в даному середовищі менша, ніж у вакуумі, можна експериментально визначити дипольні моменти молекул. За значеннями дипольних моментів судять про геометричну структуру молекул.

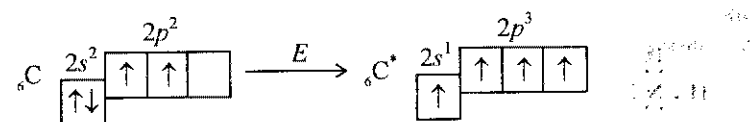
Останнім часом дипольні моменти визначають методом, що ґрунтується на вивченні мікрохвильових спектрів. Дипольні моменти окремих зв'язків визначають, точно вимірюючи інтенсивності інфрачервоних спектрів. Полярність з успіхом використовується під час вивчення будови молекул.

#### § 4.4. МЕХАНІЗМИ УТВОРЕННЯ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Ковалентний зв'язок може утворюватись спільною парою електронів, яка складається неспареними електронами двох атомів, що взаємодіють.

Число спільних пар електронів, що сполучають атом одного елемента з атомом іншого (число ковалентних зв'язків, що утворюються атомом), називається *ковалентністю елемента*.

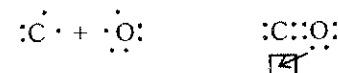
Проте число ковалентних зв'язків може бути і більшим, ніж число наявних у незбудженому атомі неспарених електронів. Так, атом Карбону в незбудженому стані у зовнішньому шарі має тільки два неспарених електрони, тобто здатний утворювати два ковалентні зв'язки. Проте для Карбону характерні сполуки, в яких він чотиривалентний ( $CH_4$ ,  $CO_2$  тощо). Це стає можливим завдяки «розпаровуванню» електронів під час збудження атома Карбону:



У цьому разі в зовнішньому електронному шарі атома Карбону міститься вже чотири неспарених електрони, тобто збуджений атом Карбону може брати участь в утворенні чотирьох ковалентних зв'язків. Збільшення числа ковалентних зв'язків супроводиться виділенням більшої кількості енергії, ніж її затрачено на збудження атома.

Однак механізм утворення ковалентного зв'язку може бути й іншим. Розглянемо для прикладу утворення ковалентного зв'язку в молекулі оксиду карбону(II) CO.

Атом Карбону в незбудженому стані має два неспарених електрони  $1s^2 2s^2 2p^2$ . В атомі Оксигену є теж тільки два неспарених електрони  $1s^2 2s^2 2p^4$ . Внаслідок «спарювання» двох пар електронів атомів Оксигену і Карбону в молекулі оксиду карбону(II) утворюються дві спільні пари електронів:



При цьому навколо атома Оксигену утворюється стійка восьмиелектронна конфігурація, а навколо атома Карбону такої стійкої конфігурації немає.

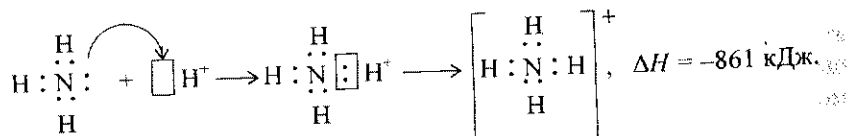
Атом Оксигену містить у зовнішньому шарі ще неподілені пари електронів, а атом Карбону — вільну  $p$ -орбіталь. Тому кратність валентності у молекулі CO підвищується за рахунок донорно-акцепторного зв'язку, що утворюється в результаті переходу неподіленої пари електронів атома Оксигену на вільну орбіталь атома Карбону. В цьому разі досягається стійка восьмиелектронна конфігурація навколо кожного з атомів:  $:\ddot{C}::\overset{+}{O}:$ . Тому молекулу

CO записують так:  $\text{:C}\equiv\text{O:}$ . Формула показує, що в молекулі CO атом Карбону сполучений з атомом Оксигену трьома хімічними зв'язками. З трьох спільних пар електронів дві утворилися шляхом спаровування електронів двох атомів, що взаємодіяли. Третя пара електронів належала спочатку тільки атому Оксигену, який є донором електронної пари відносно атома Карбону, а атом Карбону — акцептором цієї пари електронів.

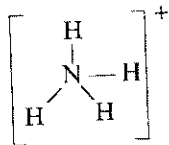
Хімічний зв'язок, що виникає між атомами в результаті узагальнення пари електронів, що належали одному з них, дістав назву ковалентного, утвореного за донорно-акцепторним механізмом.

Отже, ковалентний зв'язок за донорно-акцепторним механізмом виникає внаслідок переміщення зв'язуючої пари електронів одного атома (донора) на вільну орбіталь другого атома (акцептора).

Сказане можна проілюструвати на прикладі утворення йона амонію:

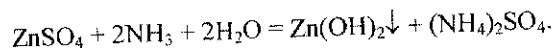


Зазначимо, що всі чотири зв'язки в йоні амонію рівноцінні, незважаючи на те, що три з них утворились як звичайні ковалентні зв'язки, а четвертий — за донорно-акцепторним механізмом; заряд цього йона (+1) належить не якомусь одному з атомів, що утворюють йон, а йонові в цілому. Тому будову його записують так:

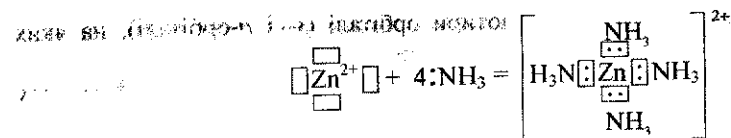


Йони можуть присднувати йони з протилежним зарядом або нейтральні молекули за донорно-акцепторним механізмом значно сильніше, ніж у разі електростатичної взаємодії.

Так, під час взаємодії водного розчину сульфату цинку з розчином аміаку спочатку утворюється осад амфотерного гідроксиду цинку:



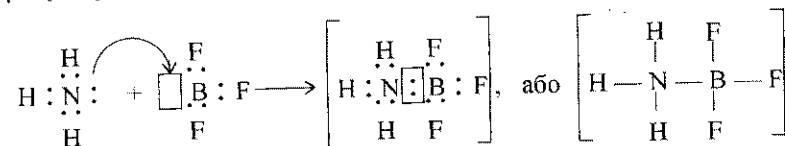
Якщо до утвореного осаду додати надлишок розчину аміаку, осад розчиниться з утворенням нової комплексної сполуки  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$ , яка за своїми властивостями є сильною основою. Утворення цієї сполуки можна пояснити так. Електронна формула йона  $\text{Zn}^{2+} 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^0 4p^0$ , отже, у нього є чотири вакантні орбіталі, які заповнюються неподіленими парами електронів атомів Нітрогену, що входять до складу чотирьох молекул аміаку:



Отже, зв'язок йона Цинку з молекулами аміаку ковалентний, утворений за донорно-акцепторним механізмом.

Ковалентний зв'язок за донорно-акцепторним механізмом може утворюватися не тільки за рахунок  $s$ - та  $p$ -орбіталей йонів металу, а й  $d$ -орбіталей. Так, у разі утворення кристалогідрату  $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  донором електронів є атом Оксигену води, оскільки він містить дві неподілені пари електронів, а акцептором — йон Кальцію  $\text{Ca}^{2+} ([\text{Ne}]3s^2 3p^6)$ , який для утворення зв'язків  $\text{Ca} \leftarrow \text{OH}_2$  надає одну  $4s$ -, три  $4p$ - і дві  $4d$ -орбіталі.

Прикладом донорно-акцепторного зв'язку, що виникає під час сполучення нейтральних молекул, може бути утворення сполуки  $\text{NH}_3 \cdot \text{BF}_3$  з аміаку та фториду бору:



Атом Бору молекули  $\text{BF}_3$  має одну вільну орбіталь, а атом Нітрогену молекули аміаку — неподілену пару електронів, яка зміщується на вільну  $2p$ -орбіталь атома Бору, забезпечуючи донорно-акцепторний зв'язок.

Донорно-акцепторний механізм утворення зв'язку характерний для більшості координаційних сполук, тому його ще називають *координаційним зв'язком*.

З розглянутих прикладів видно, що ковалентні зв'язки можуть утворюватися як за рахунок неспарених електронів незбудженого атома, так і за рахунок неспарених електронів, що виникають внаслідок «розпаровування» пар електронів під час збудження атома, а також за донорно-акцепторним механізмом. Проте число ковалентних зв'язків, які утворює певний атом, обмежене і визначається числом валентних орбіталей, енергетично вигідних для утворення хімічних зв'язків. До таких орбіталей належать  $s$ -,  $p$ -орбіталі зовнішнього електронного шару та  $d$ -орбіталі передостаннього; у деяких випадках валентними орбіталями можуть бути і  $d$ -орбіталі зовнішнього електронного шару. Здатність атома утворювати ковалентні зв'язки зумовлена не тільки числом одноелектронних хмар, а й числом вільних орбіталей. Отже, *ковалентність елемента в загальному випадку визначається загальним числом валентних орбіталей, що беруть участь в утворенні ковалентного зв'язку*.

Для елементів другого періоду максимальна ковалентність дорівнює чотирьом. Це пояснюється тим, що атоми елементів другого періоду містять у

зовнішньому електронному шарі чотири орбіталі ( $s$ - і  $p$ -орбіталі), на яких може розміститись не більше восьми (чотири пари) електронів.

Максимальне число ковалентних зв'язків для елементів третього періоду дорівнює шести, оскільки в утворенні зв'язків можуть брати участь одна  $3s$ -, три  $3p$ - і дві  $3d$ -орбіталі. Для елементів подальших періодів максимальна ковалентність зростає завдяки наявності в них  $d$ -орбіталей. Відомі сполуки  $d$ -елементів, у яких в утворенні ковалентних зв'язків беруть участь  $s$ - і  $p$ -орбіталі зовнішнього електронного шару і всі п'ять  $d$ -орбіталей передостаннього, тобто в подібних випадках ковалентність відповідних елементів досягає дев'яти. Максимальна ковалентність  $f$ -елементів ще більша.

Ковалентний зв'язок характеризується насичуваністю, тобто здатністю атомів брати участь в утворенні обмеженого числа ковалентних зв'язків.

#### § 4.5. НАПРЯМЛЕНІСТЬ КОВАЛЕНТНОГО ЗВ'ЯЗКУ

Реакційна здатність молекул залежить не тільки від міцності хімічних зв'язків у молекулі, а й від їхніх структур.

Згідно з положеннями квантової механіки, найміцнішими будуть зв'язки, що виникають у напрямках максимального перекривання хмар валентних електронів. Звідси зрозуміла певна просторова напрямленість ковалентного зв'язку, яку можна встановити різними фізичними методами.

Розділ хімії, що вивчає просторову будову молекул різних речовин та залежність властивостей сполук від будови їхніх молекул, називається *стереохімією*.

Атоми сполучаються між собою ординарними, подвійними та потрійними зв'язками. Ординарні зв'язки здебільшого утворюються за участю  $s$ - або  $p_x$ -електронів.

*Зв'язок між двома атомами, напрямлений вздовж прямої, що сполучає їх ядра, який збігається з віссю симетрії електронних хмар, називається сигма-зв'язком ( $\sigma$ -зв'язком).*

Наприклад, у молекулі водню електронні хмари атомів Гідрогену перекриваються по прямій, що сполучає їх ядра (див. рис. 12);  $\sigma$ -зв'язок виникає між атомами Флуору у молекулі  $F_2$ , а також між атомами Флуору і Гідрогену у молекулі HF (рис. 13). У молекулі HF ковалентний  $\sigma$ -зв'язок виникає внаслідок перекривання  $1s$ -електронної хмари атома Гідрогену і  $2p$ -електронної хмари атома Флуору.

У разі утворення кратних (подвійних, потрійних) зв'язків, як правило тільки один із них може бути  $\sigma$ -зв'язком. Інші зв'язки, утворені за участю  $p$ -електронів, називаються  $\pi$ -зв'язками ( $\pi$ -зв'язками). Отже, зв'язок, що виникає внаслідок взаємодії  $p$ -електронних хмар, орієнтованих перпендикулярно до осі зв'язку, називається  $\pi$ -зв'язком. Під час утворення  $\pi$ -зв'язку  $p$ -орбіталі перекриваються, як це зображено на рис. 14.

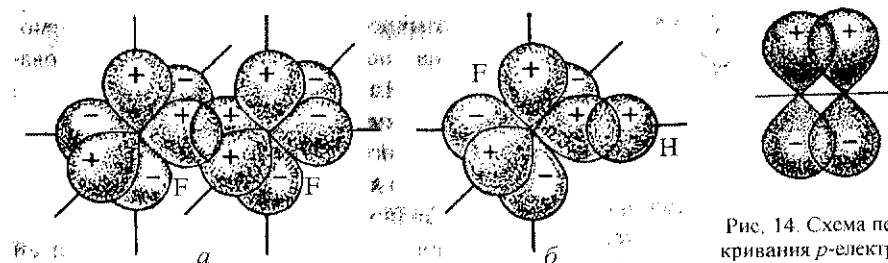


Рис. 13. Схема утворення  $\sigma$ -зв'язку у молекулах  $F_2$  (а) та HF (б)

Рис. 14. Схема перекривання  $p$ -електронних хмар у разі утворення  $\pi$ -зв'язку

За наявності в молекулі  $\pi$ -зв'язку через обидва сполучених цим зв'язком атомів можна провести площину, в якій ймовірність перебування електрона дорівнює нулю.

На рис. 15 показано перекривання  $p$ -електронних хмар атомів Нітрогену у разі утворення молекули азоту. Кожен атом Нітрогену має по три неспарені

$2p$ -електрони  $N \begin{array}{|c|} \hline 2s^2 \\ \hline \uparrow \uparrow \uparrow \\ \hline \end{array}$ , орієнтовані у трьох взаємно перпендикулярних напрямках.

У разі утворення молекул азоту за участю  $p$ -електронів з антипаралельними спінами виникають три ковалентних зв'язки: один внаслідок перекривання електронних хмар по  $p_x$ -орбіталах, він перебуває на осі абсцис ( $\sigma$ -зв'язок), а два інших — по двох інших осях ( $\pi$ -зв'язки).

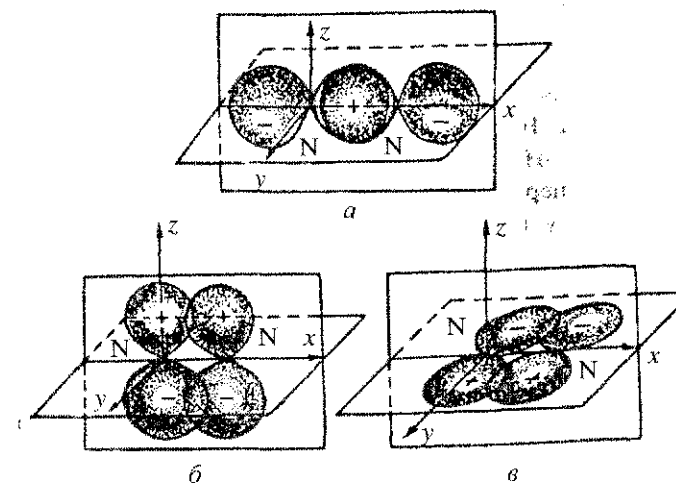


Рис. 15. Схема перекривання  $2p$ -електронних хмар атомів N під час утворення молекули  $N_2$ : а —  $\sigma$ -зв'язок; б і в —  $\pi$ -зв'язки

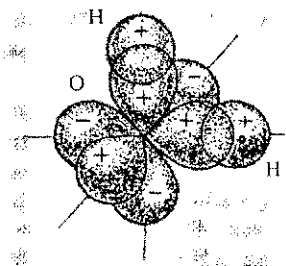


Рис. 16. Схема перекривання електронних хмар під час утворення молекули води з атомів

Враховавши дипольні моменти обох зв'язків O—H (1,58 D), обчислимо полярність молекули води. Встановлено, що дипольний момент молекули води  $\mu < 2$ , оскільки загальний дипольний момент молекули визначається векторною сумою дипольних моментів окремих зв'язків. Вивчення полярності молекул води, а також дані структурних досліджень свідчать, що молекула води  $\text{H}_2\text{O}$  має не лінійну, а кутову будову; експериментально визначений дипольний момент молекули води дорівнює 1,84 D, що відповідає валентному куту  $104,5^\circ$ . Деяке збільшення валентного кута між  $p$ -орбіталами порівняно з теоретично обчисленим можна пояснити взаємним відштовхуванням поляризованих атомів Гідрогену.

За відсутності полярності або в разі слабкої полярності зв'язків валентний кут двох зв'язків, утворених  $p$ -орбіталами атома двовалентного елемента, повинен дорівнювати  $90^\circ$ . Це й спостерігається у молекулі селеноводню.

Під час утворення молекули аміаку з атомів відбувається взаємодія трьох  $p$ -електронів атома Нітрогену з  $s$ -електронами трьох атомів Гідрогену. Оскільки зв'язки N—H мають дипольний момент  $\mu = 0,9 \text{ D}$ , а  $p$ -орбіталі атома Нітрогену взаємно перпендикулярні, то молекула аміаку має форму піраміди (а не трикутника), у вершині якої розміщений атом Нітрогену, а в кутах основи — атоми Гідрогену. Валентні кути між зв'язками N—H дорівнюють  $107,3^\circ$ .

Просторову напрямленість мають також зв'язки, утворені  $d$ -орбіталами, оскільки вони теж напрямлені у просторі.

Зв'язок, що виник внаслідок перекривання  $d$ -орбіталей всіма чотирма пелюстками (рис. 17), називається  $\delta$ -зв'язком (дельта-зв'язком).

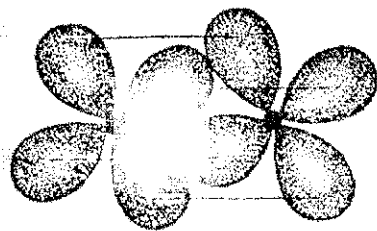


Рис. 17. Схема утворення  $\delta$ -зв'язку

Взаємне розміщення атомів у багатоатомних молекулах можна пояснити напрямленістю ковалентних зв'язків. Так, під час утворення молекули води електронні хмари двох неспарених  $2p$ -електронів атома Оксигену перекриваються з  $1s$ -електронними хмарами двох атомів Гідрогену (рис. 16).

З рисунка видно, що ковалентні зв'язки, утворені за рахунок перекривання  $p_x$ - і  $p_z$ -орбіталей атома Оксигену, орієнтованих у взаємно перпендикулярних напрямках, з  $s$ -орбіталами атомів Гідрогену повинні бути напрямлені один відносно одного під кутом  $90^\circ$ . Кути між зв'язками називаються валентними кутами.

## § 4.6. ГІБРИДИЗАЦІЯ АТОМНИХ ЕЛЕКТРОННИХ ОРБІТАЛЕЙ

Часто атом утворює зв'язки за рахунок електронів, що перебувають на різних енергетичних рівнях. Наприклад, атом Берилію в незбудженому стані не містить неспарених електронів ( $1s^2 2s^2$ ), тому щоб набути здатності до утворення хімічних зв'язків атом Берилію повинен перейти у збуджений стан ( $1s^2 2s^1 2p^1$ ). У збудженому стані атом Берилію має два неспарених електрони, розміщених на  $2s$ - та  $2p$ -орбіталах. У цьому разі відбувається так звана гібридизація: вихідні форми електронних хмар (орбіталей) взаємно змінюються й утворюються хмари (орбіталі) нових, інших форм<sup>1</sup>.

На рис. 18 схематично зображено гібридизовану  $sp$ -орбіталь, яка виникла внаслідок комбінації хмар  $s$ - і  $p$ -електронів. Гібридизована  $sp$ -хмара більш витягнута по один бік від ядра, тому хімічний зв'язок, утворений за рахунок гібридизованої хмари, повинен бути міцнішим, ніж зв'язок, що виник внаслідок перекривання окремих хмар  $s$ - і  $p$ -електронів.

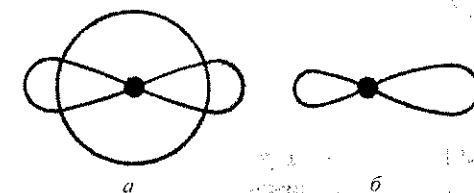


Рис. 18. Схематичне зображення  $s$ - і  $p$ -орбіталей (а) і  $sp$ -гібридизованої орбіталі (б)

Розглянутий випадок гібридизації однієї  $s$ - і однієї  $p$ -орбіталі, що приводить до утворення двох  $sp$ -орбіталей, називається  $sp$ -гібридизацією.  $sp$ -орбіталі орієнтовані у протилежних напрямках. Звідси хімічні зв'язки, утворені за їх участю, також розміщуються під кутом  $180^\circ$ , що й зумовлює лінійну будову таких молекул, як  $\text{BeCl}_2$ ,  $\text{BeF}_2$  тощо.

Те ж саме можна сказати і про  $spd$ -гібридизовану хмару, яка утворюється внаслідок комбінації хмар  $s$ -,  $p$ - і  $d$ -електронів.

Отже, гібридизація пов'язана з вирашем енергії завдяки утворенню міцніших зв'язків і симетричнішому розподілу електронної густини у молекулі.

Внаслідок комбінації хмар одного  $s$ - і двох  $p$ -електронів утворюються три гібридизовані хмари, розмішені одна відносно одної під кутом  $120^\circ$  (рис. 19). Під таким самим кутом розміщуються зв'язки, що виникли за їх участю. Внаслідок  $sp^2$ -гібридизації молекула  $\text{BCl}_3$  має форму правильного плоского трикутника, в центрі якого розміщені атом Бору, а у вершинах — атоми Хлору.

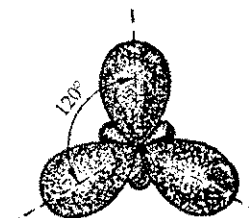


Рис. 19. Взаємне розміщення гібридизованих  $sp^2$ -орбіталей

<sup>1</sup> Слід пам'ятати, що побудова гібридизованих орбіталей — гібридизація — це не фізичне явище, а математичний прийом, який дає змогу задовільно описати молекулярні орбіталі багатьох хімічних елементів.

Якщо в гібридизації беруть участь одна  $s$ - і три  $p$ -орбіталі ( $sp^3$ -гібридизація), то утворюються чотири гібридизовані  $sp^3$ -орбіталі, які орієнтовані в просторі симетрично відносно чотирьох вершин тетраедра, тобто під кутом  $109^\circ 28'$  (рис. 20).

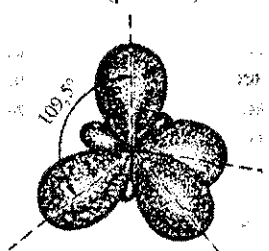


Рис. 20. Взаємне розміщення гібридизованих  $sp^3$ -орбіталей

Тетраедричне розміщення зв'язків характерне для багатьох сполук, в яких Карбон виявляє валентність, що дорівнює чотирьом, наприклад  $CH_4$ . Внаслідок  $sp^3$ -гібридизації орбіталей атома Нітрогену аналогічну структуру має також йон  $NH_4^+$ .

$sp^3$ -Гібридизація може здійснюватись і в тих випадках, коли центральний атом молекули (комплексу) утворює менше, ніж чотири зв'язки, але має неподілені пари електронів. Оскільки ковалентні зв'язки в молекулі аміаку утворені за рахунок трьох  $p$ -електронів атома Нітрогену, то валентний кут  $HNH$  повинен дорівнювати  $90^\circ$ . Однак кут  $HNH$  становить  $107,3^\circ$  і за величиною наближається до тетраедричного. Це означає, що зв'язки  $N-H$  в молекулі  $NH_3$  утворені не за рахунок окремих  $p$ -орбіталей атома Нітрогену, а за рахунок орбіталей, які частково піддалися  $sp^3$ -гібридизації. Цим і зумовлена просторова орієнтація неподіленої пари електронів атома Нітрогену, наявність якої пояснюється особлива властивість аміаку вступати в донорно-акцепторну взаємодію в полі донора.

Аналогічне явище  $sp^3$ -гібридизації спостерігається в молекулі води. Під час її утворення піддаються  $sp^3$ -гібридизації атомні орбіталі Оксигену. Саме тому валентний кут  $HOH$  становить не  $90^\circ$ , а  $104,5^\circ$ .

В утворенні гібридизованих електронних хмар можуть брати участь також  $d$ -орбіталі. Це характерно для елементів третього і подальших періодів. Частіше трапляється  $sp^3d^2$ -гібридизація; у цьому випадку утворюється шість рівноцінних гібридизованих хмар за участю однієї  $s$ -, трьох  $p$ - і двох  $d$ -орбіталей, орієнтованих у напрямках до вершин октаедра. Так, октаедрична будова молекул  $SF_6$ , комплексних йонів  $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ,  $[SiF_6]^{2-}$  пояснюється  $sp^3d^2$ -гібридизацією атомних орбіталей центрального атома.

Кількість  $\sigma$ -зв'язків визначається координаційним числом центрального атома ковалентної молекули (комплексного йона). Так, атом чотиривалентного Карбону в молекулі  $CF_4$  утворює чотири, а в молекулі  $CO_2$  — два  $\sigma$ -зв'язки. Координаційне число атома Карбону в цих сполуках відповідно дорівнює чотирьом і двом. Інакше кажучи, коли з центральним атомом молекули сполучені одноковалентні атоми або радикали, значення координаційного числа центрального атома збігається із значенням його ковалентності. Отже, максимальне координаційне число для атомів елементів даного періоду (як і їх максимальна ковалентність) однакове.

Напрявленість  $\sigma$ -зв'язків зумовлює структуру молекули (комплексу). Основні типи просторової конфігурації молекул і комплексів наведено в табл. 4.

Таблиця 4. Просторова конфігурація деяких молекул і комплексів

Координаційне число атома	Тип молекули	Валентні орбіталі атома	Просторова конфігурація молекули	Приклади молекул, йонів і комплексів
2	$AB_2$	$sp$	Лінійна	$BeCl_2, ZnCl_2, CO_2$
3	$AB_3$	$sp^2$	Кутова	$H_2Se$
3	$AB_3$	$sp^2$	Трикутна	$BF_3, CO_3^{2-}$
4	$AB_4$	$sp^3$	Пірамідальна	$SbH_3$
4	$AB_4$	$sp^3$	Тетраедрична	$CH_4, NH_4^+$
4	$AB_4$	$sp^3d$	Квадратна	$[PtCl_4]^{2-}$
5	$AB_5$	$sp^3d$	Біпірамідальна	$PCl_5$
6	$AB_6$	$sp^3d^2$	Октаедрична	$SF_6, [SiF_6]^{2-}$

Досі ми розглядали хімічний зв'язок, зумовлений наявністю спільної пари електронів, що належали двом атомним ядрам. Такий зв'язок називається *локалізованим*. У багатьох сполуках виявляється *делокалізований* (делокалізований) хімічний зв'язок, який об'єднує більше двох атомів, наприклад хімічний зв'язок у молекулі бензолу. Кожен із шести атомів Карбону у молекулі  $C_6H_6$  перебуває в стані  $sp^2$ -гібридизації і сполучається з двома сусідніми атомами Карбону й атомом Гідрогену трьома  $\sigma$ -зв'язками, утворюючи правильний плоский шестикутник (рис. 21).

Четверта електронна хмара кожного атома Карбону орієнтується перпендикулярно до площини бензольного ядра (рис. 22). Дві такі сусідні  $p_z$ -електронні хмари можуть перекриватися, утворюючи  $\pi$ -зв'язок між двома атомами Карбону. Кожна  $p_z$ -електронна хмара може сполучатися однаковою мірою як і з  $p_z$ -хмарою, що міститься справа, так і з  $p_z$ -хмарою, що міститься зліва від неї. Отже, можна вважати, що виникає поперемінно зв'язок то з одним, то з іншим  $p_z$ -електроном. Загалом це приводить до утворення трьома парами електронів єдиного зв'язку, що належить усім атомам Карбону бензольного ядра. Утворю-

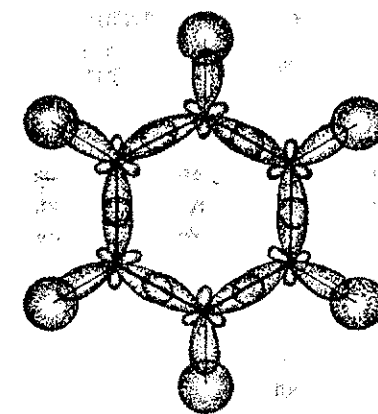


Рис. 21. Розміщення  $\sigma$ -зв'язків у молекулі бензолу



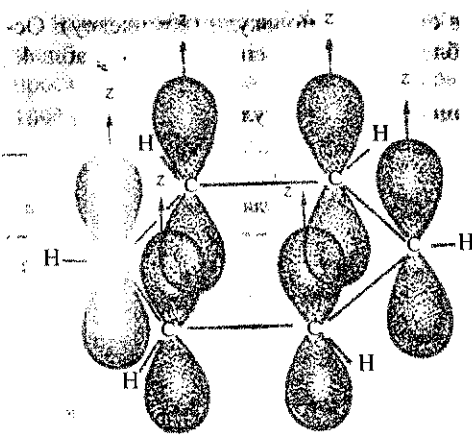


Рис. 22. Розміщення  $p$ -електронних хмар у молекулі бензолу

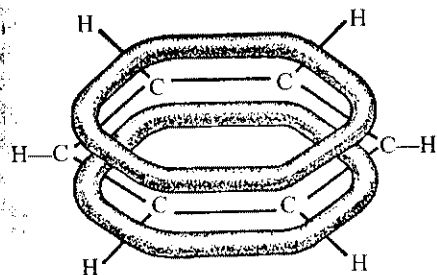
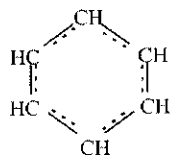


Рис. 23. Розміщення  $\pi$ -зв'язків у молекулі бензолу

ються дві ділянки підвищеної електронної густини, розміщені з обох боків площини  $\sigma$ -зв'язків (рис. 23). Утворена система стійкіша, ніж система, що містить три локалізованих подвійних зв'язки між атомами Карбону, оскільки в ній усі атоми Карбону рівноцінні.

Отже, в молекулі бензолу хімічні зв'язки, що лежать в площині бензольного ядра, локалізовані, а  $\pi$ -зв'язки, які розміщені перпендикулярно до площини ядра,— нелокалізовані.

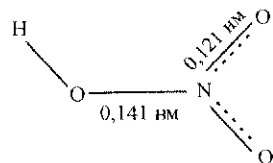
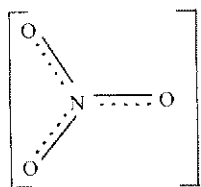
В графічних формулах нелокалізовані зв'язки зображують штриховою лінією:



Отже, зв'язок між сусідніми атомами Карбону в молекулі бензолу проміжний між ординарним і подвійним.

Внаслідок делокалізації зарядів і  $\pi$ -зв'язку в йоні  $\text{NO}_3^-$  всі три атоми Оксигену рівноцінні. В молекулі  $\text{HNO}_3$  один із зв'язків  $\text{N}-\text{O}$  ординарний (довжина зв'язку 0,141 нм), а два інші— близькі до подвійних. Гра-

фічні формули йона  $\text{NO}_3^-$  і молекули  $\text{HNO}_3$  можна зобразити так:



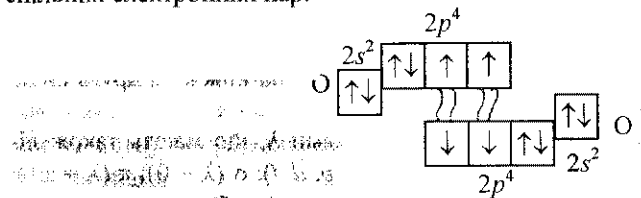
Делокалізовані зв'язки відіграють велику роль у стабілізації гібридизованого стану атома.  $\pi$ -Зв'язки в молекулі  $\text{C}_6\text{H}_6$  стабілізують  $sp^2$ -, а в молекулі  $\text{CO}_2$ —  $sp$ -гібридизований стан атома Карбону.

Делокалізований зв'язок особливо характерний для металічних сполук.

## § 4.7. МЕТОД МОЛЕКУЛЯРНИХ ОРБИТАЛЕЙ

Згідно з методом валентних зв'язків, усі ковалентні зв'язки, що виникають між атомами, зумовлені наявністю спільної пари електронів. Однак за цим методом неможливо пояснити існування досить міцного молекулярного йона  $\text{H}_2^+$ , що містить тільки один електрон.

Крім того, метод валентних зв'язків приводить до неправильних висновків про властивості молекули кисню, яка утворюється внаслідок виникнення двох спільних електронних пар:



Згідно з цією схемою, молекула кисню не має неспарених електронів. Однак встановлено, що молекулярний кисень є парамагнітною речовиною, а це свідчить про наявність в його молекулі неспарених електронів.

Отже, метод валентних зв'язків має як позитивні, так і негативні боки. Так, він пояснює здатність атомів утворювати чітко визначене число ковалентних зв'язків, причини напрямленості цих зв'язків, дає змогу задовільно описати структуру і властивості багатьох молекул, але в деяких випадках цим методом неможливо пояснити природу хімічних зв'язків або ж можна дійти неправильних висновків про властивості молекул.

Основна причина цього, мабуть, полягає в тому, що висновки, яких дійшли В. Гейтлер і Ф. Лондон під час розрахунку молекули водню, справедливі тільки для  $\sigma$ -зв'язків і не справджуються для  $\pi$ -зв'язків. Цих недоліків методу валентних зв'язків майже позбавлений метод молекулярних орбіталей (метод МО), який почали розробляти у 30-х роках нашого століття Р. С. Маллікен, Ф. Гунд, Е. Хюккель.

Згідно з методом МО, молекула або комплекс розглядаються як єдине ціле. Метод молекулярних орбіталей виходить з припущення, що під час утворення молекул атомні орбіталі електронів, які не утворюють хімічних зв'язків, а також ті, що беруть в них безпосередню участь, не залишаються незмінними, а перетворюються на нові молекулярні орбіталі. Кожній молекулярній орбіталі відповідає певний набір молекулярних чисел; для молекул залишається справедливим принцип Паулі: на кожній молекулярній орбіталі може перебувати не більше двох електронів з протилежно напрямленими спінами.

Отже, метод МО спирається на положення, перелічені нижче.

1. Кожний електрон у молекулі характеризується певною хвильовою функцією  $\psi$ , яка визначає орбіталь електрона і називається *молекулярною орбіталлю*.

2. На відміну від одноцентрових атомних орбіталей молекулярна орбіталь дво- або багатоцентрова; електронна хмара одночасно належить кільком атомним ядрам.

3. Форма хвильової функції та енергія відповідного рівня (стан електронів у молекулі) визначаються чотирма молекулярними квантовими числами  $n, l, \lambda, m_\lambda$ . Два перших квантових числа  $n$  і  $l$  мають такі самі особливості, що й головне і побічне квантові числа для атомних орбіталей; вони набувають таких значень:  $n = 1, 2, 3, 4, \dots, n; l = 0, 1, 2, 3, \dots, n - 1$ .

Молекулярне квантове число  $\lambda$  може мати значення  $0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots, \pm n - 1$ , воно подібне до магнітного квантового числа і характеризує розміщення МО відносно атомних ядер. Додатному і від'ємному значенням  $\lambda$  відповідають дві аналогічні молекулярні орбіталі, одна з яких розміщена нижче, а друга вище від осі, що сполучає ядра атомів.

Різні МО характеризуються певними значеннями  $\lambda$ , що мають також літерні позначення, як і типи атомних орбіталей ( $s, p, d, f$ ):  $\sigma$  ( $\lambda = 0$ );  $\pi$  ( $\lambda = \pm 1$ );  $\delta$  ( $\lambda = \pm 2$ );  $\phi$  ( $\lambda = \pm 3$ ). У цьому разі зазначають атомні орбіталі, з яких утворена МО, враховуючи, що  $\sigma$ -зв'язки виникають внаслідок перекривання  $s$ - та  $p_x$ -орбіталей.

Четверте молекулярне квантове число  $m_\lambda$  характеризує момент власного руху електрона і здатне набувати тільки двох значень. Отже, МО не може містити більше, ніж два електрони.

4. Електрони заповнюють МО згідно з принципом Паулі і правилом Гунда в міру підвищення їх енергетичного рівня.

Метод молекулярних орбіталей для знаходження хвильових функцій, що описують стан електронів на молекулярних орбіталах, вводить ряд припущень. Так, вважають, що орбіталь електрона у разі його зближення з якимось одним ядром піддається дії тільки цього ядра. Отже, хвильова функція в полі цього ядра нагадує хвильове рівняння для ізолюваного атома, а МО поблизу кожного ядра — відповідну атомну орбіталь. Такий підхід до розгляду енергії зв'язку був умовно названий *методом лінійних комбінацій атомних орбіталей*, або скорочено *ЛКАО*. За цим методом хвильова функція  $\psi$ , що відповідає молекулярній орбіталі МО, є лінійною комбінацією (сумою) функцій атомних орбіталей АО і може бути подана у такому вигляді:

$$\psi = C_1\psi_1 + C_2\psi_2 + C_3\psi_3 + \dots + C_n\psi_n$$

де  $n$  — кількість атомів у молекулі або комплексі;  $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_n$  — хвильові функції електронних орбіталей атомів, що взаємодіють;  $C_1, C_2, C_3, \dots, C_n$  — певні числові коефіцієнти, які вибираються, виходячи з умов мінімуму енергії.

Таке наближення не є грубим з двох причин. По-перше, стан електронів у молекулах не дуже сильно відрізняється від їх стану в атомах, про що свідчать порівняно невеликі зміни енергії електронів під час утворення хімічного зв'язку. Так, загальна енергія електронів двох вільних атомів Гідрогену дорівнює  $-2 \cdot 13,6 = -27,2$  еВ, а зміна енергії під час утворення молекули  $H_2$  (енергія зв'язку) становить 4,5 еВ. По-друге, зміна електронних оболонок у разі переходу від атома до молекули деякою мірою враховується підбором значень коефіцієнтів  $C$  за варіаційним методом.

З точки зору МО ЛКАО валентними можуть бути не лише орбіталі з неспареними електронами, а й орбіталі зовнішнього електронного шару атома, на яких розміщені спарені електрони. Наприклад, в атомі Неону валентними можуть бути  $2s-, 2p_x-, 2p_y-, 2p_z$ -орбіталі.

Оскільки на молекулярній орбіталі може перебувати як два, так і один електрон, метод МО дає змогу оцінити внесок в хімічний зв'язок не тільки електронних пар, а й окремих електронів.

Зупинимось на найпростішому випадку сполучення двох ядер за допомогою одного електрона. В разі утворення йона  $H_2^+$  кожен з атомів Гідрогену має валентну  $1s$ -орбіталь. Лінійна комбінація цих орбіталей здійснюється двома способами:

$$\psi = \psi_1 \pm \psi_2,$$

тобто додаванням і відніманням хвильових функцій. У разі додавання атомних хвильових функцій  $\psi_1$  і  $\psi_2$  (знаки обох функцій додатні) хвильова функція  $\psi$ , а отже і  $\psi^2$ , зростає, в просторі між ядрами з'являється ділянка підвищеної електронної густини, що стягує ядра і забезпечує хімічний зв'язок. На МО електрон матиме меншу енергію, ніж на  $1s$ -орбіталі окремого атома Гідрогену. Таку МО називають *зв'язуючою*, а електрони, що перебувають на ній, — *зв'язуючими електронами*.

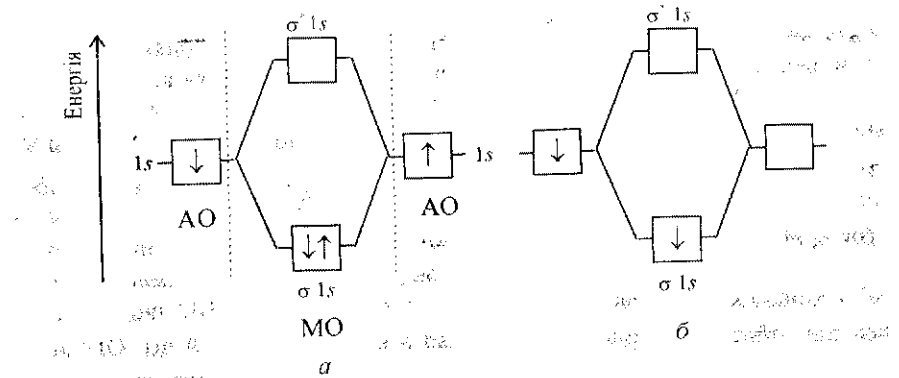


Рис. 24. Діаграма енергетичних рівнів АО та МО під час утворення молекули  $H_2$  (а) та йона  $H_2^+$  (б)

У разі віднімання хвильових функцій  $\psi_1$  і  $\psi_2$  (знаки функцій різні) електронна густина між ядрами атомів зменшується, що зумовлює відштовхуван-

ня останніх. МО, що виникає при цьому, має вигляд роз'єднаних кульок. Енергія електрона на МО в цьому разі вища, ніж енергія ізольованого атома на атомній орбіталі. Така МО називається *розпушуючою*, а електрони, що перебувають на ній, — *розпушуючими електронами*. Отже, комбінація двох атомних орбіталей призводить до утворення двох МО — зв'язуючої і розпушуючої. Для зіставлення енергій молекулярних і атомних орбіталей їх зображують на діаграмі, розміщуючи валентні атомні орбіталі з боків (рис. 24).

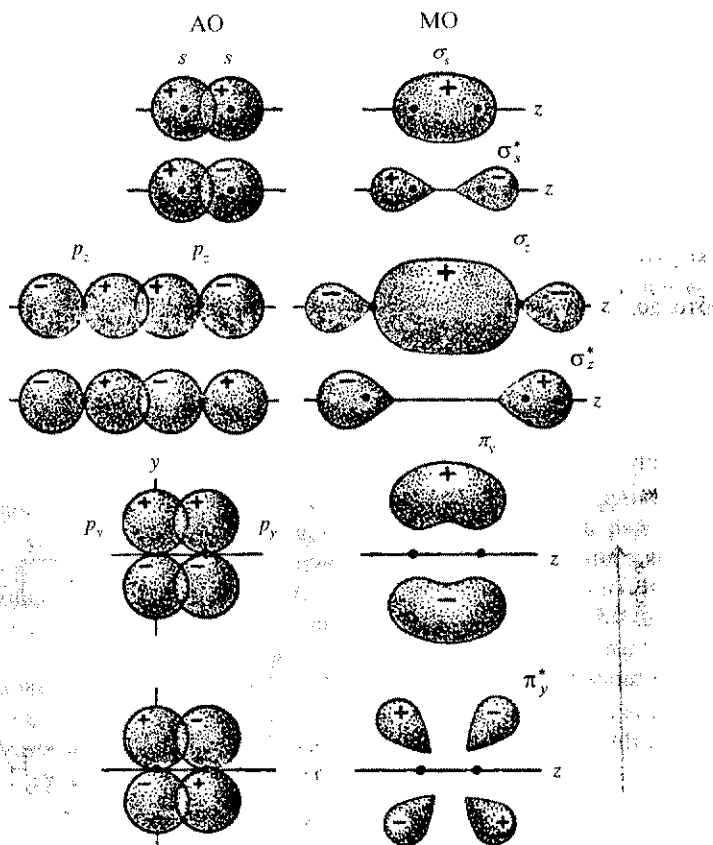


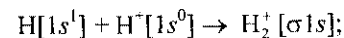
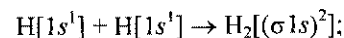
Рис. 25. Схема утворення молекулярних орбіталей з атомних

Атомні орбіталі можуть перекриватись як за  $\sigma$ -, так і за  $\pi$ -типом, внаслідок чого утворюються  $\sigma$ - і  $\pi$ -молекулярні орбіталі. Утворення різних молекулярних орбіталей схематично зображено на рис. 25. Молекулярні орбіталі, утворені  $s$ -атомними орбіталями, позначаються  $\sigma_s$ ;  $\sigma$ -орбіталі, утворені  $p_z$ -атом-

ними орбіталями, —  $\sigma_z$  (для двохатомних молекул прийнято вісь  $z$  вважати такою, що проходить через ядра атомів);  $\pi$ -орбіталі, утворені  $p_y$ - і  $p_x$ -атомними орбіталями, — відповідно  $\pi_y$  і  $\pi_x$ . Розпушуючі орбіталі позначають зірочкою ( $\sigma_z^*$ ,  $\pi_y^*$ ). Часто МО позначають також, зазначаючи ті атомні орбіталі, з яких утворилась МО:  $\sigma 1s$ ,  $\pi 2p_x$  тощо.

За методом МО ЛКАО електронну будову молекул розглядають, здебільшого, виходячи з певного, експериментально встановленого розміщення атомних ядер. Для системи атомних ядер ніби «закріпленої» в рівноважних положеннях знаходять молекулярні орбіталі та їхні енергетичні рівні. Потім заповнюють МО електронами, враховуючи, що на кожній МО може перебувати не більше двох електронів. Щоб молекула перебувала у стійкому стані, потрібно заповнювати електронами всі енергетичні рівні в порядку зростання енергії, починаючи з найнижчих значень. Стійкість молекули оцінюють за значенням енергетичного балансу всіх зв'язуючих і розпушуючих електронів. Орієнтовно можна вважати, що один розпушуючий електрон компенсує дію одного зв'язуючого електрона і що утворення ординарного зв'язку відповідає наявності в молекулі двох зв'язуючих електронів, дія яких не скомпенсована розпушуючими електронами.

Процес утворення молекули  $H_2$  та йонів  $H_2^+$  і  $H_2^-$  можна подати так:



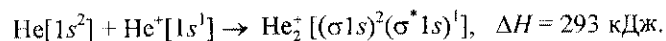
Із схеми видно, що в молекулі водню із двох  $1s$ -атомних орбіталей утворюється одна зв'язуюча молекулярна орбіталь, на якій розміщено два зв'язуючі електрони, що відповідають одному хімічному зв'язку.

У йоні  $H_2^+$  з  $1s$ -атомної орбіталі утворюється одна зв'язуюча молекулярна  $\sigma$ -орбіталь, де перебуває один електрон. Цей йон повинен бути парамагнітним. Молекула водню діамагнітна, оскільки на зв'язуючій орбіталі розміщено електрони з протилежно напрямленими спінами. В обох випадках на розпушуючій МО немає електронів (див. рис. 24).

Розпушуючі МО заповнюються тільки після заповнення відповідних зв'язуючих МО. Це й спостерігається в разі утворення йона  $H_2^-$ , тобто під час взаємодії атома  $H$  з йоном  $H^-$ .

Чим більше електронів скупчується на розпушуючих МО, тим слабкіший зв'язок, що утворився між атомами або йонами. Отже, утворення йона  $H_2^-$  енергетично невигідний процес: йон  $H_2^-$  розкладається в момент утворення на два йони  $H^-$ .

Як інший приклад, розглянемо будову незвичайних молекулярного йона  $\text{He}_2^+$  та молекули  $\text{He}_2$ . В йоні  $\text{He}_2^+$  три  $1s$ -електрони атомів Гелію переходять на молекулярні орбіталі: два на зв'язуючу  $\sigma 1s$ -орбіталь і один на розпушуючу  $\sigma^* 1s$ -орбіталь. Отже, число зв'язуючих електронів у цьому йоні на одиницю більше за число розпушуючих, тому йон  $\text{He}_2^+$  повинен бути стійким, оскільки його утворення енергетично вигідне. Цей йон виявлений експериментально, а також встановлено, що під час його утворення виділяється певна кількість енергії:

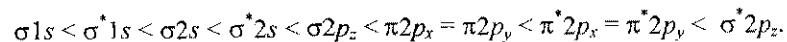


У молекулі  $\text{He}_2$  на молекулярних орбіталах повинно перебувати чотири електрони, два з яких займають зв'язуючу МО, а два інші — розпушуючу МО:



Утворення молекули  $\text{He}_2$  не супроводжується виділенням енергії, тому така молекула не може існувати, що також підтверджено експериментально.

Під час вивчення будови молекул, утворених атомами елементів другого періоду, встановлено, що електрони першого електронного шару ( $K$ -шару) атомів не беруть участі в утворенні хімічних зв'язків. Дослідження молекулярних спектрів показало, що орбіталі в молекулах елементів другого періоду розміщуються в порядку зростання енергії так:



Значення енергії електронів, що перебувають на орбіталах  $\sigma 2p$  та  $\pi 2p$ , близькі, і для деяких молекул ( $\text{B}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) співвідношення між ними обернене: енергетичний рівень  $\sigma 2p$ -орбіталі вищий, ніж  $\pi 2p$ -орбіталі. Це зумовлено закономірністю зміни енергії  $2s$  і  $2p$ -електронів із зростанням протонного числа елемента.

Під час утворення молекул з атомів елементів другого періоду молекулярні орбіталі є наслідком взаємодії  $2s$  і  $2p$ -орбіталей. Схематично процес утворення молекули  $\text{Li}_2$  можна записати так:  $2\text{Li}[2s^1] \rightarrow \text{Li}_2[(\sigma 2s)^2]$ . У цій молекулі літію є два зв'язуючі електрони, що відповідають ординарному хімічному зв'язку.

Молекула  $\text{Be}_2$  повинна мати електронну конфігурацію  $\text{Be}_2[(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2]$ , згідно з якою на МО розміщуються чотири електрони, що належали двом атомам. Оскільки у такій молекулі кількість зв'язуючих і розпушуючих електронів однакова, така молекула не може бути стійкою. Справді, молекула  $\text{Be}_2$  не існує.

Діаграму утворення молекулярних орбіталей під час взаємодії атомних  $2p$ -орбіталей подано на рис. 26. З шести вихідних атомних  $2p$ -орбіталей утворюються шість молекулярних — три зв'язуючі і три розпушуючі (одна зв'язуюча  $\sigma 2p$  і одна розпушуюча  $\sigma^* 2p$  утворилися під час взаємодії атомних  $2p$ -орбіталей, орієнтованих вздовж осі зв'язку). Чотири  $\pi$ -молекулярні орбіталі (дві

зв'язуючі і дві розпушуючі) утворилися внаслідок взаємодії  $2p$ -орбіталей, орієнтованих перпендикулярно до осі зв'язку.

У молекулі  $\text{B}_2$  на молекулярних орбіталах розміщуються шість електронів. Схему будови цієї молекули можна зобразити так:

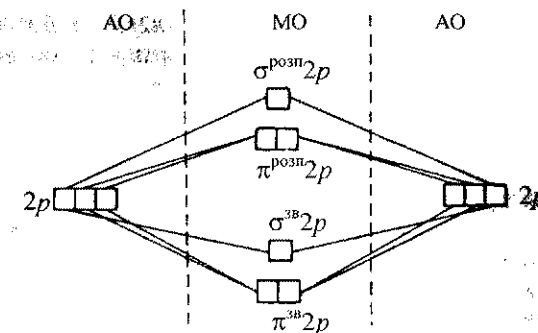
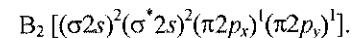
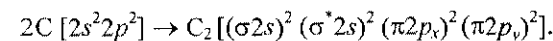


Рис. 26. Енергетична схема утворення молекулярної орбіталі під час взаємодії  $2p$ -орбіталей двох однакових атомів

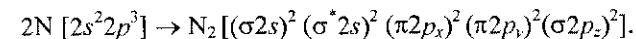


Два електрони в молекулі  $\text{B}_2$  розміщуються по одному на молекулярних орбіталах  $\pi_x$  і  $\pi_y$ , що мають однакову енергію, спіни електронів направлені паралельно, що відповідає правилу Гунда. Справді, експериментальні дослідження підтверджують наявність у молекулі  $\text{B}_2$  двох неспарених електронів. Схематично утворення молекули  $\text{C}_2$  з атомів можна подати так:



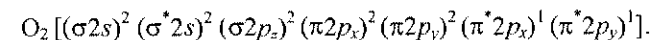
Оскільки надлишок зв'язуючих електронів дорівнює чотирьом, можна припустити, що зв'язок у молекулі  $\text{C}_2$  подвійний. Це підтверджується експериментальними даними про енергію зв'язку в цій молекулі.

Аналогічно можна пояснити утворення молекул  $\text{N}_2$  та  $\text{O}_2$ :



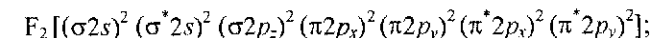
Як видно із схематичного зображення, у молекулі азоту на МО розміщуються десять електронів: вісім на зв'язуючих і два на розпушуючих орбіталах. Надлишок зв'язуючих електронів дорівнює шести, отже, в молекулі  $\text{N}_2$  повинен бути потрійний зв'язок.

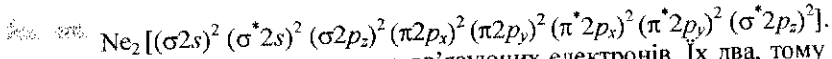
У молекулі кисню на молекулярних орбіталах розміщено 12 електронів. Молекула  $\text{O}_2$  має таку будову:



Метод молекулярних орбіталей дає змогу пояснити наявність у молекулі  $\text{O}_2$  двох неспарених електронів, які й зумовлюють парамагнітні властивості кисню. Надлишок зв'язуючих електронів у молекулі  $\text{O}_2$  становить чотири, отже, зв'язок між атомами Оксигену подвійний. Енергетичні схеми утворення молекул  $\text{N}_2$  та  $\text{O}_2$  подано на рис. 27.

Молекули фтору  $\text{F}_2$  та неону  $\text{Ne}_2$  повинні мати таку будову:





У молекулі фтору є надлишок зв'язуючих електронів. Їх два, тому зв'язок у цій молекулі ординарний.

У молекулі неону числа зв'язуючих і розпушуючих електронів збігаються, тому така молекула (як і  $\text{Ne}_2$ ) не існує.

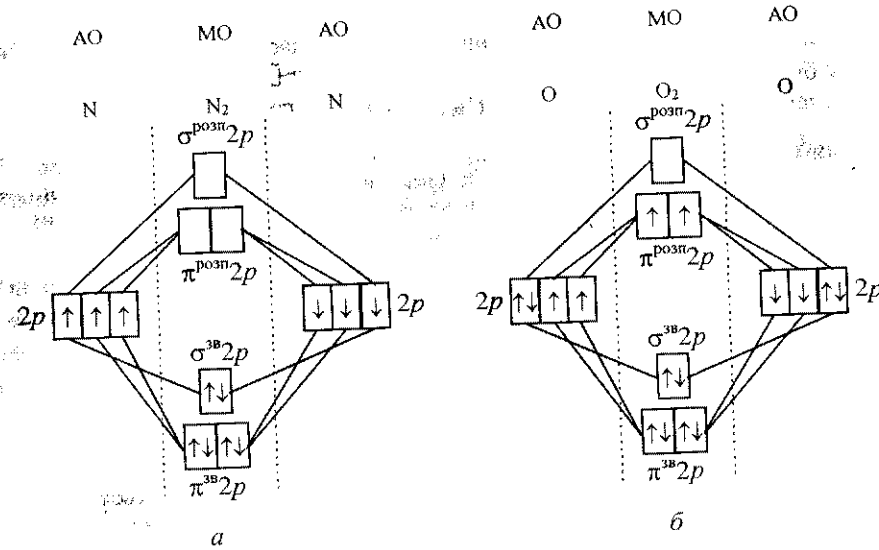


Рис. 27. Енергетичні схеми утворення молекул азоту  $\text{N}_2$  (а) та кисню  $\text{O}_2$  (б)

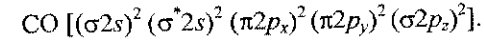
У табл. 5 наведено зміни енергій і довжин зв'язків для молекул, утворених атомами елементів другого періоду.

Як видно з даних таблиці, збільшення надлишку зв'язуючих електронів зумовлює зростання міцності зв'язку. Довжини зв'язків від  $\text{Li}_2$  до  $\text{N}_2$  зменшуються. Це пояснюється впливом заряду ядра, який підвищується в ряду  $\text{Li}_2, \dots, \text{N}_2$  із зростанням міцності зв'язку. Від  $\text{N}_2$  до  $\text{F}_2$  довжини зв'язків зростають, що зумовлено послабленням їх міцності.

Таблиця 5. Зміни енергій і довжин зв'язків для молекул, утворених атомами елементів другого періоду

Показник	$\text{Li}_2$	$\text{B}_2$	$\text{C}_2$	$\text{N}_2$	$\text{O}_2$	$\text{F}_2$
Надлишок зв'язуючих електронів	2	2	4	6	4	2
Енергія зв'язку, кДж/моль	105	289	602	941	494	155
Між'ядерна відстань, нм	0,267	0,159	0,124	0,110	0,121	0,142

Метод молекулярних орбіталей дає змогу пояснити утворення та властивості молекул, до складу яких входять різні атоми. Так, у молекулі  $\text{CO}$  на молекулярних орбіталах розміщено 10 валентних електронів, ця молекула має електронну будову, аналогічну будові молекули азоту:



У молекулі  $\text{CO}$  надлишок зв'язуючих електронів, як і в молекулі  $\text{N}_2$ , дорівнює шести, тому можна припустити, що зв'язок у молекулі  $\text{CO}$  потрійний. І справді, як уже зазначалось, графічну формулу оксиду карбону(II) потрібно записувати  $\text{C} \equiv \text{O}$ , тобто до цього самого висновку ми дійшли й іншим шляхом.

Отже, з розглянутих прикладів видно, що метод молекулярних орбіталей навіть у його найпростішій формі (метод МО ЛКАО) правильніше описує властивості молекул, ніж метод валентних зв'язків. Особливо це стосується складних молекул, які часто взагалі неможливо описати в рамках методу валентних зв'язків.

#### § 4.8. ЙОННИЙ ЗВ'ЯЗОК

Природу йонного зв'язку, структуру і властивості йонних сполук можна пояснити з позицій електростатичної теорії хімічного зв'язку. Згідно з цією теорією, хімічна взаємодія трактується як процес утворення йонів, що приводить до їх електростатичної взаємодії.

Як уже зазначалось, сполучення різних елементів зумовлене намаганням їх атомів утворити енергетично найстійкіші електронні системи. Така енергетично стійка електронна система може утворитись також завдяки односторонній передачі електронів, що й спостерігається в йонних сполуках. Притягування електронів одного атома атомом іншого приводить до утворення позитивно та негативно заряджених йонів із стійкими електронними оболонками. Ці йони взаємно притягуються між собою. Так виникає йонний, або електровалентний, зв'язок, оскільки утворення протилежно заряджених йонів з дуже стійкими електронними оболонками супроводжується зменшенням енергії кожного з атомів, що сполучилися. Вперше утворення йонного зв'язку як наслідок переміщення електронів від одного атома до іншого пояснив німецький фізик В. Коссель у 1916 р.

Розглянемо для прикладу сполучення атомів Калію і Флуору. Атом Флуору має таку електронну будову:  ${}_{9}\text{F } 1s^2 2s^2 2p^5$ , тобто 7 електронів розміщено в зовнішньому електронному шарі. Будову атома Калію можна подати формулою  ${}_{19}\text{K } 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ , він має лише один електрон у зовнішньому електронному шарі. Отже, щоб утворились енергетично вигідні стійкі електронні оболонки в обох атомах, атому Калію легше віддати свій один електрон, ніж приєднати 7 чужих електронів. Тому атом Калію легко утворює позитивно заряджений йон  $\text{K}^+$ , віддаючи електрон, а атом Флуору з тієї самої причини



Через ненасичуваність і ненапрявленість йонного зв'язку сполучення окремих йонів приводить до утворення великих агрегатів — кристалів, а не завершується утворенням певних молекул.

Саме завдяки ненапрявленості і ненасичуваності йонного зв'язку енергетично вигідно, щоб кожен йон був оточений максимальним числом йонів протилежного знака. Проте внаслідок відштовхування однойменно заряджених йонів стійкість системи досягається лише за певної взаємної їх координації.

На відміну від ковалентних сполук координаційне число суто йонних сполук не залежить від специфіки електронної структури елементів, а визначається співвідношенням між радіусами йонів. Так, за співвідношення радіусів йонів 0,41—0,73 спостерігається октаедрична координація йонів, за співвідношення 0,73—1,37 — кубічна. Наприклад, у разі взаємодії йонів  $\text{Na}^+$  ( $r_{\text{Na}^+} = 0,098$  нм) і  $\text{Cl}^-$  ( $r_{\text{Cl}^-} = 0,181$  нм), співвідношення радіусів яких становить 0,54, має місце октаедрична координація, а кубічна координація виникає у разі взаємодії йонів  $\text{Cs}^+$  ( $r_{\text{Cs}^+} = 0,165$  нм) і  $\text{Cl}^-$ , де співвідношення йонних радіусів дорівнює 0,91.

Подібна взаємна координація йонів досягається у відповідних кристалічних ґратках. Завдяки правильному розміщенню складових частин кристала у просторі, кристал в цілому має певну геометричну форму.

Отже, за звичайних умов йонні сполуки є кристалічними речовинами. Поняття простих двоіонних молекул для йонних сполук втрачає зміст; кристал у цілому можна розглядати як гігантську молекулу, що складається з великого числа йонів:  $\text{Na}_n^+ \text{Cl}_n^-$ ,  $\text{Cs}_n^+ \text{Cl}_n^-$  тощо.

Йонний зв'язок крім сполук, утворених атомами активних металів і активних неметалів, характерний і для твердих гідроксидів найактивніших металів (KOH, NaOH, RbOH, CsOH). До йонних сполук належить також велика кількість солей оксигеновмісних кислот. Кристалічні ґратки таких солей складаються з позитивно заряджених йонів металів та негативно заряджених кислотних залишків.

#### § 4.9. ПОНЯТТЯ ПРО СТУПІНЬ ОКИСНЕННЯ

За значеннями електронегативностей можна кількісно оцінити стан атома в сполуці у вигляді так званого «ступеня окиснення». Поняття «ступінь окиснення» — формальне, але ним зручно користуватись під час різних обчислень, особливо під час розрахунків коефіцієнтів скисно-відновних реакцій. Так, у молекулах  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  тощо йонів немає, однак можна говорити про ступінь (стан) окиснення елемента. Під ступенем окиснення слід розуміти заряд атома елемента в сполуці, виходячи з припущення, що сполука складається з йонів. Ступінь окиснення позначають арабською цифрою із знаком «+» або «-».

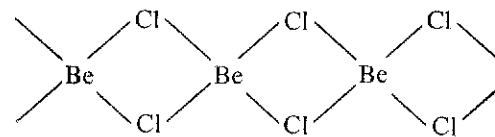
У найпростіших ковалентних сполуках значення позитивного ступеня окиснення відповідає числу електронних пар, зміщених від атома, а величина негативного ступеня окиснення — числу електронних пар, зміщених до атома. Наприклад, у молекулі HCl атоми елементів Хлору і Гідрогену одновалентні, ступінь окиснення Хлору дорівнює  $-1$ , а Гідрогену —  $+1$ .

Поняття про ступінь окиснення для характеристики стану атома елемента для більшості сполук чисто умовне і не відповідає справжньому характеру і ступеню поляризації атомів. Так, і в сполуці NaCl, і в сполуці HCl ступінь окиснення атома Хлору умовно вважають таким, що дорівнює  $-1$ , в той час як ефективний заряд (справжній ступінь поляризації) атома Хлору в цих сполуках різний.

Щоб встановити знак ступеня окиснення атома елемента у сполуці, користуються співвідношенням електронегативностей сполучених атомів: ступінь окиснення елемента з більшою електронегативністю позначають знаком «-». Наприклад, Флуор має найбільшу електронегативність і тому у сполуках з іншими елементами може виявляти тільки ступінь окиснення  $-1$ . Сталі ступені окиснення мають Оксиген (у більшості сполук ступінь окиснення Оксигену  $-2$ , в пероксидах  $-1$ ), лужні метали  $+1$ , лужноземельні елементи  $+2$ , алюміній  $+3$  тощо.

Величину і знак ступеня окиснення елемента у сполуці обчислюють за різницею між загальним числом позитивних та негативних ступенів окиснення, що виявляють у сполуці інші елементи з відомими електронегативностями, виходячи з того, що сполуки електронейтральні. Так, у сполуці  $\text{KMnO}_4$  можна обчислити ступінь окиснення Мангану, додавши ступені окиснення Калію ( $+1$ ) та Оксигену ( $-2$ ) і врахувавши кількість їх атомів:  $+1 + (-2) \cdot 4 = 1 - 8 = -7$ . Оскільки молекула  $\text{KMnO}_4$  електронейтральна, негативний заряд  $-7$  повинен компенсуватись таким самим числом позитивних зарядів Мангану. Отже, ступінь окиснення Мангану в сполуці  $\text{KMnO}_4$  дорівнює  $+7$ .

Часто ступінь окиснення елемента не збігається з числом утворених ним зв'язків. Наприклад, на основі стехіометричного складу вважається, що в сполуці  $\text{BeCl}_2$  атом Берилію виявляє ступінь окиснення  $+2$ , а атом Хлору  $-1$ . Насправді ж за звичайних умов молекула  $\text{BeCl}_2$  полімерна:



Отже, як видно з графічної формули, атоми Берилію чотириковалентні, атоми Хлору — двоковалентні.

У неполярних молекулах  $\text{F}_2$  і  $\text{N}_2$  ступені окиснення флуору й нітрогену вважають такими, що дорівнюють нулю, в той час як кратність зв'язків у цих молекулах відповідно дорівнює одиниці і трьом  $:\ddot{\text{F}}-\ddot{\text{F}}:$ ,  $:\text{N}\equiv\text{N}:$





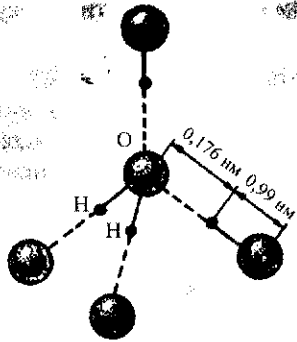


Рис. 28. Фрагмент структури льоду

( $d = 0,176 \text{ нм}$ ), тобто входять до складу двох інших молекул води. Утворюється ажурна структура, чим і пояснюється невелика густина льоду. Під час танення льоду водневі зв'язки частково руйнуються, відстань між молекулами води зменшується, тому густина води зростає. Під час нагрівання води, з одного боку, збільшується її об'єм, а з другого — руйнуються водневі зв'язки, що зумовлює зменшення об'єму води. Внаслідок цього максимальну густина вода має за температури  $4 \text{ }^\circ\text{C}$ . Водневий зв'язок має велике значення для процесів розчинення. Розчинність речовини залежить від її здатності утворювати з розчинником водневі зв'язки.

#### § 4.11. МЕТАЛІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Природу хімічного зв'язку в металах можна пояснити, виходячи з двох характерних особливостей металів, які відрізняють їх як від ковалентних, так і від йонних сполук. Метали, по-перше, порівняно з іншими речовинами виявляють високі електро- і теплопровідність, по-друге, за звичайних умов вони є кристалічними речовинами з високими координаційними числами. З першої особливості металів можна зробити висновок, що частина електронів може переміщуватись по всьому зразку металу, з другої — що атоми металу не сполучені один з одним локалізованими двоелектронними зв'язками, оскільки валентних електронів атома металу недостатньо для утворення подібних зв'язків з усіма сусідніми атомами.

Більшість металів кристалізується в об'ємноцентрованих кубічних, гранецентрованих кубічних і щільно упакованих гексагональних ґратках. Наприклад, Літій кристалізується в кубічних об'ємноцентрованих ґратках (рис. 29), кожний з його атомів оточений у кристалі вісьмома іншими. Для утворення двоелектронних зв'язків у подібній структурі атоми Літію повинні були б віддати по вісім електронів, що неможливо, оскільки вони мають лише по одному валентному електрону ( $1s^2 2s^1$ ).

Це свідчить про те, що на відміну від ковалентних і йонних сполук у металах невелика кількість електронів одночасно сполучає велику кількість ядер, а самі електрони можуть вільно переміщуватись у

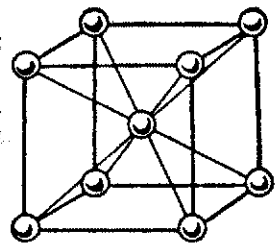


Рис. 29. Розміщення атомів у кристалі літію

металах. Отже, у металах має місце сильно делокалізований хімічний зв'язок. Спрощено метал можна розглядати як щільно упаковану структуру з катіонів, сполучених один з одним спільними електронами (електронним газом).

Здавалося б, що збільшення числа сполучених з даним атомом інших атомів металу повинно привести до ослаблення зв'язку між ними. Насправді ж це не так, металічний зв'язок характеризується високою міцністю. Міцність металічного зв'язку визначається за енергією атомізації металу (енергія, потрібна для переведення металу з твердого стану в поодинокі атоми).

Узагальненням валентних електронів металічний зв'язок дещо нагадує ковалентний. Проте на відміну від ковалентного, який сполучає два атоми, металічний зв'язок сполучає всі атоми даного кристала, і всі вони беруть участь в узагальненні валентних електронів; валентні електрони не належать якійсь одній парі атомів. Ковалентний зв'язок у твердому тілі не допускає взаємного зміщення атомів без розриву самого тіла, а в металах можливе досить значне взаємне зміщення атомів без порушення зв'язку. Тому для кристалічних сполук з атомним типом зв'язку характерна крихкість, а для металів — пластичність.

Валентні електрони у кристалі сполучені сильніше, ніж у молекулі металу, хоча їх зв'язуюча сила розподілена між великою кількістю атомів. Це стає очевидним у разі зіставлення енергії зв'язку в молекулі літію  $\text{Li}_2$  ( $54,39 \text{ кДж/моль}$ ) і в його кристалі ( $163,17 \text{ кДж/моль}$ ). Як бачимо, внаслідок узагальнення електронів, яке спостерігається у кристалі металу, порівняно з локалізованими електронними парами є значний виграш енергії.

У вузлах кристалічних ґраток металу розміщуються не тільки відповідні катіони металів, а й нейтральні атоми, тому в металах частково виявляється звичайний ковалентний зв'язок. У разі переходу від лужних і лужноземельних металів до перехідних здатність до сублимації зменшується, що можна пояснити зростанням частки ковалентного зв'язку між атомами.

Саме тому, що в металах завжди якась частка валентних електронів локалізована, металічний зв'язок іноді розглядають як різновид ковалентного зв'язку, що здійснюється блукаючими електронними парами.

#### § 4.12. СИЛИ МІЖМОЛЕКУЛЯРНОЇ ВЗАЄМОДІЇ

Вивчаючи властивості різних речовин, поряд з внутрішньомолекулярною взаємодією, зумовленою дією валентних (хімічних) сил, слід враховувати і міжмолекулярну взаємодію. В разі розширення газів, конденсації, адсорбції, розчинення і багатьох інших процесів виявляється дія саме цих сил. На честь ученого, який запропонував рівняння стану газу, що враховує міжмолекулярну взаємодію, міжмолекулярні сили називаються силами Ван дер Ваальса.

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

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

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

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

Індуквані диполі взаємодіють тим сильніше, чим легше деформується молекула. Енергія взаємодії таких молекул підвищується із збільшенням  $\mu$  і швидко знижується із зростанням  $r$  (відстань між центрами диполів), від температури енергія не залежить, оскільки наведення диполів відбувається за будь-якого просторового розміщення молекул.

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

Енергія міжмолекулярної взаємодії невелика, вона становить 8—16 кДж/моль.

#### § 4.13. АГРЕГАТНИЙ СТАН РЕЧОВИНИ

За звичайних умов атоми і молекули не існують індивідуально, вони завжди є тільки частинками більш високої організації речовини — так званого агрегатного стану.

Залежно від зовнішніх умов речовина може перебувати в одному з чотирьох агрегатних станів: плазма, газоподібний, рідкий і твердий. Існування речовини в тому чи іншому агрегатному стані залежить від природи матеріальних частинок, що за даних умов утворюють речовину, і характеру їх взаємодії. Цими матеріальними частинками можуть бути йони, атоми, прості і полімерні молекули.

Для кожного агрегатного стану речовини характерний певний рух одних частинок відносно інших, який залежить від типу їх взаємодії між собою.

Сили притягання частинок в усіх випадках мають електричну природу, тобто пов'язані із взаємодією електронів. Перехід речовини з одного агрегатного стану в інший обов'язково супроводжується зміною її структури за збереження сталого стехіометричного складу.

Найбільш хаотичним є рух частинок у речовині, що перебуває у стані плазми. Плазма виникає за дуже високих температур, за яких речовина перетворюється на суміш молекулярних або атомних йонів і електронів. Речовина перебуває у стані плазми в багатьох космічних тілах, в яких підтримуються високі температури; добувають плазму в лабораторних установках під час дослідження термоядерних процесів.

Величезним згустком плазми є Сонце. В стані плазми перебуває основна маса космічної речовини — зірки, міжзоряна речовина тощо. В земних умовах плазма виникає в блискавках, електричній дузі, освітлювальній речовині неонових та аргонних ламп, полум'ї пальника.

Особливістю плазми є те, що, незважаючи на загальну електронейтральність, вона часто буває неоднорідною відносно внутрішнього розподілу зарядів, і в ній легко виникає коливання зарядів. Внаслідок цього плазма стає джерелом електромагнітних коливань.

Характерна особливість газу — здатність його молекул (атомів) не утримуватись разом, а вільно переміщуватися в об'ємі, значно більшому, ніж об'єм самих частинок. Сили міжмолекулярної взаємодії виявляються в газах лише в ті моменти, коли молекули наближаються одна до одної на дуже короткі відстані.

Слабка міжмолекулярна взаємодія зумовлює малу густину газів і їхні основні специфічні властивості — здатність до безмежного розширення і створення тиску на стінки посудини, що чинить опір.

Стан газу характеризують його температурою, тиском і об'ємом. Вважається, що газ перебуває за нормальних умов, якщо його температура становить 0 °C (273,15 K), а тиск — 760 мм рт. ст. (101 325 Па).

У рідинах відстань між молекулами значно менша, ніж у газах, тому сили взаємодії між молекулами виявляються значно більшою мірою. Ці сили достатні для того, щоб чинити опір невпорядкованому руху молекул, але недостатні для усунення переміщення одних частинок відносно інших. Рідкий стан речовини є проміжним між газоподібним і твердим.

Подібно до твердих тіл рідини мають певну структуру. Наприклад, структура рідкої води нагадує структуру льоду. У воді, що перебуває в рідкому стані, молекули  $H_2O$  теж сполучені між собою водневими зв'язками, і для більшості молекул зберігається тетраедричне оточення. Проте на відміну від льоду в рідкій воді спостерігається лише «ближній порядок» (місцева впорядкованість у розміщенні частинок у просторі).

Крім цього, мала стисливість рідин і відносно висока густина наближає їх до твердих тіл і вказує на наявність хоч і не жорстких, але все ж значних сил міжмолекулярної взаємодії між частинками.

Отже, рідини, з одного боку, характеризуються наявністю певного об'єму, а з другого — відсутністю певної форми. За температур, близьких до температур тверднення, спостерігається впорядкованість внутрішньої структури рідин, з підвищенням температури до температури кипіння рідин посилюється неупорядкований рух молекул.

Фізичні методи дослідження, зокрема рентгеноструктурний та рентгено-спектральний аналізи, допомогли виявити відмінність між рідким та твердим станами речовини. У кристалах атоми, йони або молекули відносно якоїсь однієї частинки розподілені у суворо визначеному порядку (ближньому й дальньому), у рідинах можна виявити тільки ближній порядок. У рідині атоми, йони або молекули оточені певною кількістю сусідів — цим і обмежується порядок їх розміщення. Подібна будова характерна і для речовин типу смоли, скла, які хоч і позбавлені текучості, але не утворюють кристалічних структур. Такі речовини називаються *аморфними*. Отже, структура аморфних речовин характеризується ближнім порядком, хоч аморфні речовини є твердими тілами. На зломі шматка аморфної речовини не можна виявити жодних ознак кристалічної будови. На відміну від кристалічних речовин аморфні речовини не мають сталої температури плавлення.

У твердому стані більшість речовин має кристалічну будову, яка характеризується цілком певною орієнтацією частинок. Цим визначається і зовнішня форма твердих речовин у вигляді будь-якого багатогранника — кристала.

В ідеальному випадку кристал обмежений плоскими гранями, що перетинаються у вершинах і прямокутних ребрах. Поодинокі кристали (монокристали) іноді трапляються у природі, їх також добувають штучно. Проте більшість кристалічних тіл — це полікристали — сукупність великої кількості порізного орієнтованих дрібних кристалів, причому форма всього кристала неправильна, а форма дрібних, складових кристалів — правильна.

Класифікують кристалічні форми за симетрією кристалів. Форми кристалів вивчає геометрична *кристалографія*.

Відповідно до геометричної форми кристалів розрізняють такі їх системи (сингонії): кубічну, гексагональну, тетрагональну, тригональну, ромбічну, моноклінну і триклінну.

Симетрія зовнішньої форми кристала відображує симетрію внутрішньої його структури, тобто правильну періодичність розміщення частинок у вузлах

просторових ґраток того чи іншого типу. Просторові ґратки можна розглядати як побудовані з елементарних комірок. *Елементарна комірка* — це паралелепіпед найменшого об'єму, який можна виділити в ґратках, і повторенням якого в просторі можна дістати всі кристалічні ґратки. *Кристалічні ґратки* — це просторовий каркас, утворений прямими лініями, що перетинаються; у точках перетину (вузлах кристалічних ґраток) розміщені частинки. Частинки в кристалах здійснюють лише теплові коливання поблизу стану рівноваги.

Більш-менш правильна геометрична форма кристалів є важливою, але не єдиною ознакою кристалічної структури речовини. Характерною особливістю кристалічних тіл, що впливає з їхньої будови, є *анізотропія*. Анізотропія виявляється в неоднакових фізичних властивостях кристала у різних його напрямках. Так, хоча в кристалі речовина цілком однорідна, механічні, електричні та інші властивості кристалів залежать від напрямку, в якому їх визначають.

Внутрішню структуру кристалів досліджують рентгеноструктурним аналізом.

Залежно від природи частинок, розміщених у вузлах кристалічних ґраток, і від того, які сили взаємодії є між ними, розрізняють йонні, атомні, молекулярні і металічні ґратки.

У вузлах йонних ґраток розміщені позитивно і негативно заряджені йони, між якими діють сили електростатичної взаємодії. Йонні ґратки характерні для йонних сполук. На рис. 30 зображені кристалічні ґратки хлориду натрію. Йони одного виду, наприклад  $Cl^-$ , розміщуються у вершинах куба і в центрах кожної з його граней, тобто розміщення йонів одного виду таке саме, як і в разі кубічної щільної упаковки. Координаційне число для йонів як  $Na^+$ , так і  $Cl^-$  у структурі  $NaCl$  дорівнює 6. До сполук з йонними ґратками належать більшість солей і деякі оксиди. Йонні сполуки мають порівняно високу температуру плавлення, велику твердість, малу леткість; йонні ґратки міцніші, ніж молекулярні, але слабкіші, ніж атомні. Безліч йонних кристалів мають багатоатомні йони:  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$  тощо.

У вузлах атомних кристалічних ґраток розміщені атоми, сполучені один з одним ковалентним зв'язком. До речовин з атомними кри-

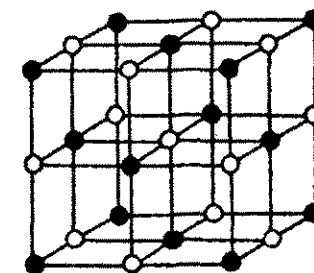


Рис. 30. Йонні кристалічні ґратки хлориду натрію:  
○ — йони  $Na^+$ ;  
● — йони  $Cl^-$

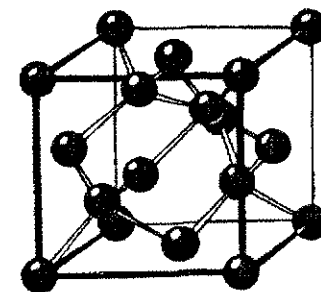


Рис. 31. Атомні кристалічні ґратки алмазу

сталічними ґратками належать алмаз (рис. 31), силіцій тощо. Ці речовини мають високу твердість, тугоплавкі, практично не розчиняються в жодному розчиннику. Всі ці властивості зумовлені міцністю ковалентних зв'язків.

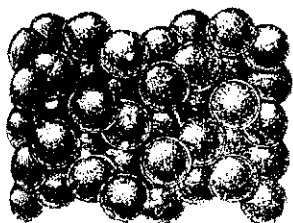


Рис. 32. Молекулярні кристалічні ґратки йоду

Молекулярні ґратки характерні для багатьох речовин: неметалів (за винятком вуглецю і силіцію), більшості органічних сполук і багатьох неорганічних. У вузлах молекулярних кристалічних ґраток розміщені молекули, між якими діють міжмолекулярні сили (рис. 32). Структура молекулярних кристалів, утворених неполярними молекулами, як правило, зумовлена дисперсійною взаємодією. Оскільки дисперсійні сили ненасичені і ненапрявлені, кристали, утворені неполярними сферичними і гантелеподібними молекулами, характеризуються високими координаційними числами. Так, тверді водень і гелій мають щільну гексагональну упаковку (координаційне число становить 12).

Речовини з молекулярними кристалічними ґратками мають невелику твердість, легкоплавкі і леткі.

Металічні ґратки властиві металам. У вузлах металічних ґраток розміщені позитивно заряджені йони або нейтральні атоми металу, між якими рухаються спільні електрони.

Проте існують речовини, кристалічні ґратки яких можна розглядати як проміжні між йонними й атомними або між атомними й металічними. До таких речовин належить графіт. Атоми Карбону в графіті в одних напрямках сполучені ковалентними зв'язками, а в інших — металічними. У таких сполуках, як оксид берилію, сульфід цинку, зв'язок між частинками, розміщеними у вузлах кристалічних ґраток, частково йонний, а частково ковалентний.

Грапляються випадки, коли одна й та сама речовина існує в різних кристалічних формах, які відрізняються за внутрішньою будовою, а отже, і за фізико-хімічними властивостями. Таке явище називається *поліморфізмом*. Прикладом може бути червоний йодид меркурію(II)  $\text{HgI}_2$ , кристали якого за нормальних умов мають тетрагональну форму, а за температури  $+131^\circ\text{C}$  — ромбічну. У цьому разі колір сполуки змінюється на жовтий.

Нерідко спостерігається і явище *ізоморфізму* — властивість атомів, йонів або молекул замішувати один одного в кристалічних ґратках з утворенням змішаних кристалів. Прикладом ізоморфних речовин є алюмокалієві  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  і хромокалієві  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  галуни.

Змішані кристали є однорідними сумішами твердих речовин — це тверді розчини заміщення. Іншими словами, ізоморфізм — це здатність деяких речовин утворювати тверді розчини заміщення.

На розподіл структурних одиниць під час формування кристалів можуть впливати зовнішні умови, тому в кристалах, що вирощуються за різних умов, можуть утворюватись різні типи граней. Так, хлорид натрію з водного розчину кристалізується у формі кубів; якщо його кристалізацію вести за наявності сечовини, то кристали матимуть форму октаєдрів. Отже, існування однієї й тієї самої речовини у кількох кристалічних формах (поліморфізм) зумовлено залежністю кристалізації від зовнішніх умов.

### Запитання для самоконтролю

1. Чому утворення хімічного зв'язку супроводжується зменшенням енергії системи?
2. Які типи хімічного зв'язку ви знаєте? Чому ковалентний тип зв'язку вважається найуніверсальнішим?
3. Назвіть особливості кожного типу хімічного зв'язку.
4. Якими методами можна описати властивості молекул? Що спільного і відмінного в методах валентних зв'язків і молекулярних орбіталей?
5. Яка залежність існує між типом кристалічних ґраток і хімічним зв'язком?

## Розділ 5

### ЕНЕРГЕТИКА І НАПРЯМЛЕНІСТЬ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

#### § 5.1. ВНУТРІШНЯ ЕНЕРГІЯ ТА ЕНТАЛЬПІЯ. ЗАКОН ГЕССА І ТЕРМОХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ

*Хімічна термодинаміка* — це наука, що вивчає перехід енергії з однієї форми в іншу; енергетичні ефекти, що супроводжують хімічні та фізичні процеси; можливість і напрямок перебігу того чи іншого процесу. Поряд із вченням про будову речовини термодинаміка становить теоретичну основу сучасної неорганічної хімії.

У хімічній термодинаміці користуються так званими термодинамічними функціями (характеристиками), які дають змогу охарактеризувати стан системи і зміни, що відбуваються в ній. Серед останніх важливе значення для хіміків мають внутрішня енергія  $U$ , ентальпія  $H$ , ентропія  $S$ , енергія Гіббса  $G$  тощо.

Хімічні процеси відбуваються з виділенням або поглинанням теплоти. Реакції, що відбуваються з виділенням теплоти, називають *екзотермічними*, а реакції, під час перебігу яких теплота поглинається, — *ендотермічними*. Так, реакції горіння, нейтралізації кислот лугами супроводжуються виділен-

ням значної кількості теплоти. Виділення теплоти під час взаємодії речовин свідчить про те, що вони мають певний запас енергії у прихованому вигляді. Енергія, яка прихована в речовинах і вивільняється під час хімічних і деяких фізичних процесів, називається *внутрішньою енергією речовини*.

Для будь-якого процесу справедливий закон збереження енергії:

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

Це означає, що підведена до системи теплота  $Q$  в загальному випадку витрачається на зміну її внутрішньої енергії  $\Delta U$  і на виконання роботи  $A$ . Під час термохімічних розрахунків прийнято вважати теплоту, що виділяється системою, додатною (у термодинаміці додатною вважається теплота, поглинута системою).

Під внутрішньою енергією системи  $U$  слід розуміти загальний її запас, тобто енергію поступального й обертального руху молекул, енергію внутрішньомолекулярних коливань атомів і атомних груп, енергію руху електронів в атомах, внутрішньоядерну енергію, тобто усі види енергії, крім кінетичної і потенціальної енергії системи в цілому. Під величиною  $A$  розуміють роботу, що протидіє всім силам, які діють на систему (зовнішній тиск, електричне і магнітне поля тощо).

Суму внутрішньої енергії і добутку об'єму речовини на зовнішній тиск називають *ентальпією* і позначають літерою  $H$ :

$$H = U + PV.$$

Наукове і практичне значення має зміна ентальпії  $\Delta H$  в ході процесу:

$$\Delta H = H_2 - H_1.$$

Якщо в ході процесу виконується тільки робота розширення і система перебуває за сталого тиску, то

$$A = P\Delta V.$$

Звідси можна записати

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V, \quad \Delta U = \Delta H - P\Delta V.$$

Порівнюючи наведене вище рівняння з рівнянням внутрішньої енергії, бачимо, що за зазначених умов  $\Delta H = Q_p$  ( $Q_p$  — теплота, яку поглинула система за сталого тиску).

Отже, як внутрішня енергія, так і ентальпія є важливими термодинамічними функціями. Математичний зв'язок між ними ( $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$ ) відображує зміст основного принципу термодинаміки: кількість теплоти  $\Delta H$ , наданої будь-якій системі, використовується на приріст її внутрішньої енергії  $\Delta U$  та на виконання механічної роботи.

Зміну ентальпії під час перебігу різних процесів визначають так само, як і зміну внутрішньої енергії, тільки визначення проводять за сталого тиску. Так,

під час нагрівання речовини зміну її ентальпії визначають за теплоємністю цієї речовини за сталого тиску:

$$\Delta H = Q_p = nC_p\Delta T,$$

де  $n$  — кількість молів речовини;  $C_p$  — мольна теплоємність речовини за сталого тиску.

Зміна ентальпії в хімічних реакціях відповідає взятій з протилежним знаком величині теплового ефекту реакції, що відбувається за сталих температури і тиску.

Під час хімічних перетворень вивільнюється тільки частина енергії, яку мають речовини. Кількість виділеної або поглинутої теплоти називається *тепловим ефектом реакції*. Теплові ефекти хімічних процесів вивчає *термохімія*.

Внутрішня енергія, що виділяється лише під час перебігу хімічних реакцій, називається *хімічною*, під час вивільнення вона перетворюється на інші форми. Так, хімічна енергія сірки та кисню під час утворення оксиду сульфуру(IV) виділяється у вигляді теплоти і світла, тобто хімічна енергія перетворюється на теплову і світлову. Перетворення хімічної енергії на електричну має місце у гальванічних елементах. Під час вибуху хімічна енергія перетворюється на механічну, теплову, світлову. Отже, хімічна енергія може перетворюватись на теплову, світлову, електричну, механічну і, навпаки, всі види енергії можна перетворити на хімічну: розкладання сполук під час нагрівання, під дією електричного струму (електроліз), освітлення (фотоліз AgBr). Величезне значення має перетворення світлової енергії на хімічну для життєдіяльності рослин (фотосинтез).

Енергетичні зміни, що супроводжують перебіг хімічних реакцій, мають велике практичне значення. Термохімія оцінює стійкість сполук за тепловими ефектами їх утворення, а також ступінь енергетичної доцільності хімічних реакцій за певних умов.

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

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

Теплові ефекти можна зазначати поряд з рівняннями хімічних реакцій. Рівняння, біля яких зазначено тепловий ефект, називають *термохімічними*. Величину теплового ефекту записують справа від рівняння із знаком «мінус», якщо реакція екзотермічна, і зі знаком «плюс» — якщо ендотермічна.

Кількість теплоти, що виділяється або поглинається під час утворення одного моля хімічної сполуки з простих речовин, називається *теплотою* (ентальпією) *утворення даної сполуки*. Так, теплота утворення води дорівнює  $-285,8$  кДж/моль; це означає, що в процесі утворення 18 г рідкої води з 2 г водню і 16 г кисню виділяється 285,8 кДж енергії у вигляді теплоти.

А. Л. Лавуазьє і П. С. Лаплас довели, що *теплота розкладання даної сполуки чисельно дорівнює теплоті її утворення, але має протилежний знак* — це **перший закон термохімії**. З цього закону випливає, що чим більше теплоти виділяється під час утворення тієї чи іншої сполуки, тим більше теплоти слід затратити на її розкладання.

Слід розрізняти поняття «стандартні умови», що включає стандартну температуру (25 °С) і тиск (101 кПа), і «стандартний стан речовини» — за тиску 101 кПа і будь-якої сталої температури.

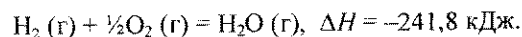
Визначені для речовин, що перебувають у стандартному стані, стандартні значення ентальпії та інших термодинамічних величин позначають відповідним символом з індексом зверху  $H^0$ , а індексом знизу символа зазначають температуру, за якої вони визначені. Наприклад, зміна ентальпії  $\Delta H_{298}^0$  визначена за температури 298 К, зміна ентальпії  $\Delta H_{1000}^0$  — за температури 1000 К.

Стандартна ентальпія утворення речовини  $\Delta H_f^0$  — це зміна ентальпії в процесі утворення даної речовини, що перебуває в стандартному стані з термодинамічно стабільних форм простих речовин, що також перебувають у стандартних станах. Стандартні теплоти утворення відомі для багатьох речовин, вони зведені в таблиці (табл. 6).

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



Теплота утворення водяної пари становить  $-241,8 \text{ кДж/моль}$ ; відповідне термохімічне рівняння має вигляд:



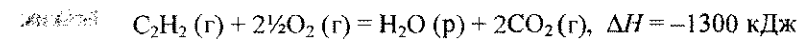
Різниця між теплотами утворення води в рідкому ( $-285,8 \text{ кДж/моль}$ ) і пароподібному стані ( $-241,8 \text{ кДж/моль}$ ) є теплою випаровування 18 г (1 моль) води за температури 25 °С.

Теплота утворення оксиду нітрогену(II) дорівнює  $+90,25 \text{ кДж/моль}$ , тому відповідне термохімічне рівняння матиме вигляд:



Це означає, що під час утворення 1 моль газоподібного оксиду нітрогену(II) з 0,5 моль газоподібного азоту і 0,5 моль газоподібного кисню поглинається  $90,25 \text{ кДж}$  теплоти.

Важливою характеристикою речовин, що застосовуються як паливо, є їхня *титома згоряння*, яку теж прийнято визначати відносно 1 моль речовини. З термохімічного рівняння



видно, що теплота згоряння одного моля ацетилену дорівнює  $1300 \text{ кДж}$ .

Таблиця 6. Стандартні ентальпії утворення деяких речовин і іонів

Речовина	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль	Речовина	$\Delta H_{f,298}^0$ , кДж/моль
AgBr (к)	-100,7	H <sub>2</sub> O (г)	-241,82
Ag <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (к)	-506,0	H <sub>2</sub> O (р)	-285,83
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к, а)	-1676	H <sub>2</sub> S (г)	-21
AsCl <sub>3</sub> (р)	-315	HgO (к)	-90,8
BaSO <sub>4</sub> (к)	-1465	Li <sup>+</sup> (г)	682
C (алмаз)	1,83	LiCl (к)	-408,3
C (графіт)	0	N (г)	472,7
CH <sub>4</sub> (г)	-74,8	NO (г)	90,2
CO (г)	-110,5	Na (г)	107,7
CO <sub>2</sub> (г)	-393,5	Na <sup>+</sup> (г)	604,4
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (г)	226,0	NaBr (к)	-361,4
CaSO <sub>4</sub> (к)	-1433	NaCl (к)	-411,1
CdO (к)	-259	NaF (к)	-574
Cl (г)	121,3	NaI (к)	-290,6
Cl <sup>-</sup> (г)	-229,4	O (г)	249,2
Cs <sup>+</sup> (г)	460,0	O <sub>3</sub> (г)	142
CsF (к)	-555	OH <sup>-</sup> (г)	-134,5
CuSO <sub>4</sub> (р)	-843,0	SO <sub>2</sub> (г)	-296,9
F (г)	79,5	SO <sub>3</sub> (г)	-395,2
F <sup>-</sup> (г)	-253,5	SrSO <sub>4</sub> (к)	-1468
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (к)	-822,2	TiN (к)	-339
H (г)	218,0	XeF <sub>4</sub> (к)	-251
H <sup>+</sup> (г)	1530,0	ZnO (к)	-350,6
HCl (г)	-92,3	ZnSO <sub>4</sub> (к)	-1065
		Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (к)	-3434

Величина теплового ефекту залежить від природи вихідних речовин і продуктів реакції, від їх агрегатного стану, а також від температури і тиску.

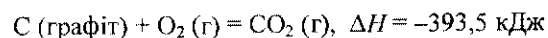
Оскільки більшість хімічних реакцій проводять за сталою тиску, основну увагу ми приділятимемо ізобарним процесам.

Для визначення теплових ефектів застосовують прилади *калориметри*.

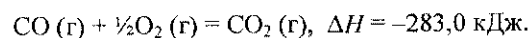
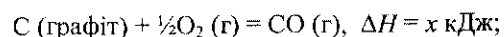
В основі термохімічних розрахунків лежить закон, відкритий російським ученим Г. І. Гессом у 1840 р. Цей закон формулюється так: *тепловий ефект реакції залежить тільки від початкового та кінцевого станів вихідних речовин та продуктів реакції і не залежить від проміжних стадій процесу*. Цей закон іноді називають *другим законом термохімії*. Закон Гесса справедливий лише за умови сталого тиску або об'єму.

Закон Гесса дає змогу обчислювати теплові ефекти в тих випадках, коли їх неможливо виміряти безпосередньо. Покажемо це на прикладі добування оксиду карбону(II) з графіту. Виміряти тепловий ефект реакції утворення оксиду карбону(II) з графіту і кисню дуже важко, оскільки під час згоряння графіту утворюється суміш CO + CO<sub>2</sub> (у разі недостатньої кількості кисню). Теплоту утворення CO можна обчислити, знаючи теплоту (ентальпію) згоряння (-283,0 кДж/моль) і теплоту (ентальпію) утворення оксиду карбону(IV) (-393,5 кДж/моль).

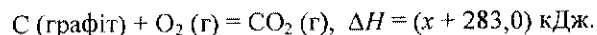
Термохімічне рівняння згоряння графіту



можна записати у дві стадії:



Записавши термохімічні рівняння, що відповідають цим стадіям, дістанемо сумарне рівняння:



Тепловий ефект сумарної реакції (згідно з законом Гесса) дорівнює тепловому ефекту реакції безпосереднього згоряння графіту, тобто

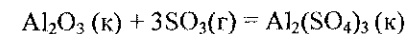
$$(x + 283,0) \text{ кДж} = 393,5 \text{ кДж}, \text{ звідки } x = 110,5 \text{ кДж}.$$

Отже, термохімічне рівняння утворення оксиду карбону(II) можна записати так:



Із закону Гесса, який є одним із висновків закону збереження енергії, випливає два важливі наслідки: 1) стандартний тепловий ефект реакції дорівнює сумі стандартних теплот утворення  $\Delta H_f$  продуктів реакції з відніманням суми стандартних теплот утворення вихідних речовин; 2) стандартний тепловий ефект реакції дорівнює сумі стандартних теплот згоряння  $\Delta H_z$  вихідних речовин з відніманням суми стандартних теплот згоряння продуктів реакції. Перший наслідок має загальне значення, другий важливий для органічних сполук.

Так, для реакції взаємодії газоподібного SO<sub>3</sub> і кристалічного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



тепловий ефект реакції визначається залежністю

$$\Delta H = \Delta H_{f, Al_2(SO_4)_3}^0 - (\Delta H_{f, Al_2O_3}^0 + 3\Delta H_{f, SO_3}^0).$$

Згідно з даними табл. 6, тепловий ефект цієї реакції становить

$$\Delta H = -3434 - (-1675 - 3 \cdot 395,2) = -753,3 \text{ кДж}.$$

За законом Гесса розраховано стандартні теплоти утворення багатьох сполук. Крім цього, за законом Гесса обчислені теплові ефекти хімічних реакцій без проведення спеціальних досліджень. Закон Гесса відіграв велику роль у розвитку не тільки термохімії, а й більш широкої галузі науки — хімічної термодинаміки.

## § 5.2. ЕНТРОПІЯ, ЕНЕРГІЯ ГІББСА ТА НАПРЯМЛЕНІСТЬ ПРОЦЕСІВ

Більшість процесів супроводжується передачею енергії та зміною упорядкованості частинок у системі. Частинки (молекули, атоми, йони) перебувають у безперервному хаотичному русі і безперервно змінюють свій стан — зміщуються, розсіюються, дифундують. Це означає, що система намагається перейти з менш невпорядкованого стану в більш невпорядкований стан. Кількісною мірою невпорядкованості системи є *ентропія S*.

Чим більша ентропія, тим вищий ступінь невпорядкованості даної системи. Згідно з *постулатом Планка*, ентропія ідеального кристала індивідуальної речовини за температури 0 К наближається до нуля. У разі переходу речовини з твердого стану у рідкий, і тим більше в газоподібний, ентропія її зростає. Отже, ентропія є мірою невпорядкованості стану системи.

Стан системи (сукупність частинок, між якими відбувається взаємодія) можна охарактеризувати двоюко: 1) зазначити безпосередньо виміряні властивості речовини, наприклад такі, як температура, тиск, об'єм, тобто характеристики макростану речовини; 2) зазначити миттєві характеристики кожної частинки — її положення в просторі, швидкість і напрямок переміщення, тобто характеристики мікростану речовини. певному макростану відповідає величезне число різних мікростанів речовини, оскільки за незмінного стану речовини, наприклад температури, положення частинок і швидкість їх руху безперервно змінюються.

Число мікростанів, що відповідає даному макростану речовини, називається *термодинамічною ймовірністю її стану*  $\omega$ . Отже, величина  $\omega$  — це

число різних способів реалізації даного стану речовини. Ентропія  $S$  пов'язана з  $\omega$  таким співвідношенням (формула Больцмана):

$$S = \frac{R}{N_A} \ln \omega,$$

де  $R$  — універсальна газова стала;  $N_A$  — число Авогадро.

На відміну від ентальпії абсолютні значення ентропії можна визначити експериментально. Для оцінки порядку величини  $S$  слід знати величину  $\omega$ .

У разі переходу речовин з початкового стану в кінцевий зміна ентропії виражається рівнянням

$$\Delta S = S_{\text{кін}} - S_{\text{вих}} = R \ln (\omega_{\text{кін}}/\omega_{\text{вих}}).$$

Так, під час плавлення кристалів (частинки розміщені у вузлах кристалічних ґраток) утворюється рідина з ближнім порядком розміщення частинок. Це означає, що  $\omega_p > \omega_k$ , тому під час плавлення кристалів ентропія зростає на величину

$$\Delta S_{\text{пл}} = S_p - S_k = R \ln (\omega_p/\omega_k).$$

Отже, зміна ентропії як під час плавлення  $\Delta S_{\text{пл}}$ , так і під час пароутворення  $\Delta S_{\text{пар}}$  позитивна.

Зміну ентропії в хімічних процесах обчислюють як різницю між ентропіями кінцевого і початкового станів системи. Отже, розрахунок  $\Delta S$  аналогічний обчисленню  $\Delta H$  за законом Гесса. Однак слід мати на увазі, що для простих тіл  $S \neq 0$  (на відміну від  $\Delta H_{298}^0$ ).

Наприклад, для процесу



$$\Delta S = 2S_{\text{CO}} - (S_{\text{C}} + S_{\text{CO}_2}),$$

зокрема за  $T = 1500 \text{ K}$  і  $P = 101 \text{ кПа}$

$$\Delta S_{1500} = 2 \cdot 249 - (33 + 292) = 173 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K}).$$

Для того щоб значення ентропій можна було порівняти, їх прийнято відносити до певних умов. Найчастіше значення  $S$  подають за  $P = 101 \text{ кПа}$ . Ентропія за цих умов позначається літерою з індексом  $S^0$  і називається *стандартною ентропією*. Слід зазначити, що величина  $S$  ( $S^0$ ) кожної речовини збільшується з підвищенням температури і в даному інтервалі температур тим більше, чим більша теплоємність речовини, а  $\Delta S$  ( $\Delta S^0$ ) із зміною температури змінюється мало.

Введення стандартних ентропій, уніфікація їх значень за температурами дає змогу встановити такі закономірності зміни ентропії:

1. Ускладнення молекул зумовлює зростання ентропії. Наприклад:  $S_{298}^0 (\text{O}) = 161$ ;  $S_{298}^0 (\text{O}_2) = 205$ ;  $S_{298}^0 (\text{O}_3) = 239 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{K})$ .

2. Чим більша твердість речовини, тим менша її ентропія.

3. Ентропія речовин, що перебувають в аморфному або склоподібному стані, більша, ніж кристалічних речовин.

4. У межах даної підгрупи елементів періодичної системи ентропія простих речовин зростає.

5. Ентропія простих речовин і сполук елементів — це періодична властивість.

Зміна ентальпії системи  $\Delta H$  відображує в основному взаємодію атомів у молекулі, прагнення частинок до сполучення, а зміна ентропії  $\Delta S$  — протилежну тенденцію: прагнення до неупорядкованості частинок. Перехід системи в стан з мінімальною енергією можливий лише тоді, коли  $\Delta S = 0$ ; якщо  $\Delta H = 0$ , то система самовільно переходить у найбільш неупорядкований стан. Кожна з цих протилежних тенденцій, виражених величинами  $\Delta H$  і  $\Delta S$ , залежить від природи речовини та умов перебігу процесу.

Оскільки  $\Delta H$  вимірюється в кілоджоулях на моль, а  $\Delta S$  — в кілоджоулях на моль-кельвін, то для кількісного зіставлення тенденцій потрібно виразити чинники, що їх характеризують, в однакових одиницях вимірювання. Для цього потрібно  $\Delta H$  поділити на  $T$  або  $\Delta S$  помножити на  $T$ . Другий спосіб зручніший, оскільки обидва співмножники у виразі  $T\Delta S$  відображають прагнення до безладдя. Добуток  $T\Delta S$  (кДж/моль) є ентропійним чинником процесу, а  $\Delta H$  — ентальпійним.

У стані рівноваги, коли ентальпійний  $\Delta H$  і ентропійний  $T\Delta S$  чинники компенсують один одного, справедлива рівність:

$$\Delta H = T\Delta S.$$

Для вирішення питання про можливість перебігу реакції потрібно мати кількісний критерій здійснення процесу в принципі.

У механіці велике значення має принцип прагнення потенціальної енергії системи до мінімуму.

Хімічні процеси також характеризуються своїми певними потенціалами. Подібно до механічних потенціалів вони зменшуються в процесах, які відбуваються самочинно. Потенціал, який є рушійною силою хімічних процесів, що відбуваються за  $P, T = \text{const}$ , називають *енергією Гіббса*  $G$  на честь американського вченого Дж. У. Гіббса, який ввів у термодинаміку цю функцію, а також ізобарно-ізотермічним потенціалом, або вільною енергією за сталого тиску. Зміна енергії Гіббса дорівнює максимальній корисній роботі, яку система виконує в цьому процесі:

$$-\Delta G = A_{\text{max.}}$$

*Корисною роботою* називають всю роботу, виконану в ході процесу, за винятком роботи проти сил зовнішнього тиску.



Умовою принципового здійснення процесу, тобто можливості самочинного перебігу реакції у прямому напрямку, є нерівність

$$\Delta G_{p, T} < 0.$$

Іншими словами, за умови сталості температури і тиску реакції відбуваються самочинно у бік зменшення енергії Гіббса.

Нерівність  $\Delta G_{p, T} > 0$  означає принципову неможливість перебігу процесу.

Енергія Гіббса зв'язана з ентальпією, ентропією і температурою співвідношенням:

$$G = H - TS.$$

Зміна енергії Гіббса під час перебігу реакції за сталих тиску і температури дорівнює

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

тобто зміна енергії Гіббса  $\Delta G$  відображає сумарний ефект двох протилежних тенденцій у процесах, що відбуваються за сталих температури і тиску.

Подібно до ентальпії  $H$  енергію Гіббса  $G$  визначити неможливо, проте можна точно обчислити різницю  $\Delta G$  для різних процесів.

Часто користуються величиною  $\Delta G_f$  (аналогічною  $\Delta H_f$ ) — енергією Гіббса утворення сполук із простих речовин.

Значення  $\Delta G$  реакції обчислюють за методом, аналогічним методу обчислення  $\Delta H$  і  $\Delta S$  реакції. Перебігу процесів сприяють умови

$$\Delta H < 0; \quad \Delta S > 0.$$

За низьких температур множник  $T$  малий, і абсолютне значення добутку  $T\Delta S$  також мале. В цьому разі для реакцій, що відбуваються із значним тепловим ефектом ( $|\Delta H| \gg |T\Delta S|$ ), у виразі  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  можна знехтувати другим членом. Тоді

$$\Delta G \approx \Delta H.$$

Отже, за низьких температур ймовірність перебігу реакції визначається знаком і величиною  $\Delta H$ . Зокрема, за звичайних температур величина добутку  $T\Delta S$  для більшості реакцій значно менша, ніж  $\Delta H$ . Тому за таких температур екзотермічні реакції ( $\Delta H < 0$ ) відбуваються самочинно, а ендотермічні ( $\Delta H > 0$ ) — вимушено. За цих умов напрямок процесу визначається за різницею міцності хімічних зв'язків у продуктах реакції і вихідних речовинах.

За достатньо високих температур справедливе обернене співвідношення

$$|\Delta H| \ll |T\Delta S|,$$

тому в цьому разі

$$\Delta G \approx -T\Delta S.$$

Це означає, що за високих температур ентропійний чинник (прагнення до розриву зв'язків) пересилує ентальпійний (прагнення до утворення зв'язків).

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

У разі проміжних температур між високими і низькими на знак і величину  $\Delta G$  одночасно впливають ентальпійні та ентропійні чинники.

Зміну енергії Гіббса для процесів, в яких кожна з речовин перебуває за стандартних умов, прийнято позначати  $\Delta G^0$  (аналогічно  $\Delta S^0$ ), стан таких речовин називається *стандартним станом*. Введення стандартного стану досить зручне, оскільки за певної температури величина  $\Delta G$  відображає тільки специфіку реагентів. Подібно до теплових ефектів і ентропій складено спеціальні таблиці, де наведено стандартні зміни енергії Гіббса утворення речовин  $\Delta G_f^0$  (найчастіше  $\Delta G_f^{298}$ ).

Зміна енергії Гіббса та ентропії системи, як і зміна ентальпії, не залежить від стадій процесу. Тому  $\Delta G$  і  $\Delta S$  дорівнюють різниці значень  $G$  і  $S$  відповідно продуктів реакції і вихідних речовин.

### Запитання для самоконтролю

1. Що вивчає хімічна термодинаміка? Якими термодинамічними функціями можна описати стан системи?
2. Як змінюється ентропія системи в разі: а) ускладнення молекул; б) зміни агрегатного стану речовини; в) в межах даної підгрупи елементів періодичної системи для простих речовин?
3. Яка залежність між ентальпійним та ентропійним чинниками у стані рівноваги?
4. Що є критерієм напрямку самовільного перебігу реакції за низьких та високих температур?

## Розділ 6

### ХІМІЧНА КІНЕТИКА І ХІМІЧНА РІВНОВАГА

#### § 6.1. ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

Одним із основних завдань хімії є встановлення залежності між будовою молекул речовин, енергетичними характеристиками хімічних зв'язків і реакційною здатністю речовин, а також вивчення впливу різних чинників на

швидкість і механізм перебігу реакцій. Знання механізму хімічного перетворення дає змогу керувати хімічним процесом.

Розділ хімії, що вивчає швидкість перебігу різних хімічних реакцій, називається *хімічною кінетикою*.

Хімічна кінетика вивчає як гомогенні, так і гетерогенні реакції. *Гомогенними* називаються реакції, що відбуваються в однорідному середовищі (гомогенній системі), наприклад в газоподібній суміші або в рідкому розчині. *Гетерогенними* називаються реакції, що відбуваються в неоднорідному середовищі (гетерогенній системі) — між речовинами, які перебувають у різних фазах (твердій і рідкій, газоподібній і рідкій тощо). Хімічна взаємодія в цьому разі відбувається на межі поділу фаз.

*Фаза* — це частина системи, відокремлена від інших її частин поверхнею поділу, в разі переходу через яку властивості змінюються стрибкоподібно.

У загальному розумінні швидкість реакції відповідає числу елементарних актів взаємодії, що відбуваються за одиницю часу: для гомогенних реакцій — в одиниці об'єму, для гетерогенних — на одиниці площі поверхні поділу фаз. Швидкість реакцій характеризується зміною концентрації будь-якої з вихідних речовин або кінцевих продуктів реакції за одиницю часу.

Оскільки в загальному випадку концентрації реагуючих речовин безперервно змінюються, потрібно розглядати миттєву швидкість реакції  $v$ , тобто швидкість реакції в даний момент часу  $t$ . Ця швидкість виражає зміну кількості будь-якої з реагуючих речовин  $v$  за одиницю часу в одиниці об'єму  $V$ :

$$v = \pm \frac{dv}{dt} \cdot \frac{1}{V}$$

Швидкість гомогенних реакцій можна записати так:

$$v = \pm dc/dt,$$

оскільки  $c = v/V$  ( $c$  — концентрація речовини, моль/л).

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

## § 6.2. ЗАЛЕЖНІСТЬ ШВИДКОСТІ РЕАКЦІЇ ВІД КОНЦЕНТРАЦІЇ РЕАГУЮЧИХ РЕЧОВИН

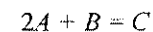
Речовини можуть взаємодіяти між собою тільки в тому разі, коли їхні молекули (іони) достатньо зближаться в якійсь точці, тобто зіткнуться. Тому швидкість реакції пропорційна числу зіткнень, яких зазнають молекули реагуючих речовин. Число таких зіткнень прямо пропорційне загальній кількості молекул, тобто їх концентрації, або добутку концентрацій реагуючих речовин. Так, швидкість реакції

$$v = K[A][B],$$

де  $[A]$  і  $[B]$  — молярні концентрації вихідних речовин;  $K$  — коефіцієнт пропорційності, що називається *константою швидкості реакції*.

Константа швидкості реакції відповідає швидкості реакції за концентрацій реагуючих речовин, що дорівнюють 1 моль/л.

Швидкість реакції



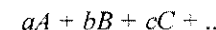
можна записати рівнянням

$$v = K[A][A][B] = K[A]^2[B],$$

тобто концентрація кожної з вихідних речовин входить у вираз швидкості реакції в степені, що дорівнює відповідному коефіцієнту у рівнянні реакції.

Залежність швидкості хімічних реакцій від концентрацій реагуючих речовин була встановлена видатним російським фізикохіміком М. М. Бекетовим, а також норвезькими вченими К. М. Гульдбергом і П. Вааге, які в 1867 р. сформулювали цю залежність, відому нині як *закон дії мас*: *швидкість хімічної реакції за сталої температури прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у степенях, що дорівнюють їхнім стехіометричним коефіцієнтам*.

У загальному вигляді для реакції

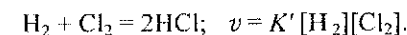
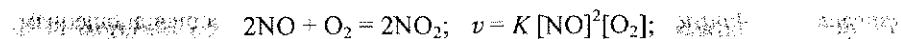


закон дії мас можна записати так:

$$v = K[A]^a[B]^b[C]^c \dots$$

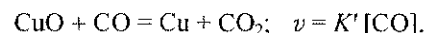
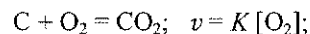
Закон дії мас справедливий для ідеальних газових систем та розбавлених розчинів для хімічних реакцій, у рівняннях яких сума стехіометричних коефіцієнтів реагуючих речовин не перевищує чотирьох. Для складних реакцій, в яких бере участь велика кількість молекул і паралельно або послідовно відбуваються кілька процесів, зміна швидкості загальної реакції буде складнішою, ніж за законом Гульдберга—Вааге.

Розглянемо застосування закону дії мас на прикладі рівнянь залежності швидкості реакції окиснення оксиду нітрогену(II) та реакції утворення хлорводню від концентрацій реагуючих речовин:



Для гетерогенних реакцій у вираз їх швидкості концентрація твердих речовин не входить, оскільки для гетерогенних систем інтенсивність взаємодії реагуючих речовин зумовлена величиною площі поверхні. Концентрація

твердої речовини є сталою величиною і входить у константу швидкості. Так, наприклад, для реакцій горіння вугілля, відновлення оксиду купруму(II) закон дії мас записується так:



З кінетичної точки зору хімічні реакції часто класифікують за так званою молекулярністю та порядком. *Молекулярність реакції* визначається числом молекул, що беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії. Так, мономолекулярною є реакція розкладу молекули  $N_2O_4$  на дві молекули  $NO_2$ , молекули  $I_2$  на атоми тощо. Коли ж взаємодіють різні молекули, то така реакція називається біомолекулярною:



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

*Порядок реакції* визначається сумою показників степенів концентрацій у виразі закону дії мас. Отже, порядок і молекулярність реакції не завжди збігаються. Наприклад, реакція розкладу молекули йоду на атоми є мономолекулярною реакцією першого порядку. Швидкість її виражається кінетичним рівнянням

$$v = K [I_2].$$

Реакція



є біомолекулярною реакцією першого порядку, оскільки характеризується кінетичним рівнянням

$$v = K [H_2].$$

### § 6.3. ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА ШВИДКІСТЬ РЕАКЦІЇ

Швидкість хімічних реакцій здебільшого зростає з підвищенням температури. Залежність швидкості хімічних реакцій від температури встановив відомий голландський учений Я. Г. Вант-Гофф у 1884 р.: *при підвищенні температури системи на кожні 10 градусів швидкість більшості реакцій зростає в 2—4 рази. Правило Вант-Гоффа* можна виразити співвідношенням

$$v_{t_2} = v_{t_1} \gamma^{(t_2 - t_1)/10},$$

де  $v_{t_1}$  і  $v_{t_2}$  — швидкості реакцій відповідно за початкової  $t_1$  і кінцевої  $t_2$  температур;  $\gamma$  — температурний коефіцієнт швидкості реакції.

Зростання швидкості реакції з підвищенням температури прийнято характеризувати температурним коефіцієнтом швидкості реакції, що показує, у скільки разів зростає швидкість даної реакції в разі підвищення температури системи на кожні 10 градусів.

Подібно до нагрівання швидкість багатьох реакцій зростає під впливом опромінення. Реакції синтезу, що відбуваються під впливом освітлення, називаються *фотосинтезом*, реакції розкладу сполук під впливом світлових променів — *фотолізом*, а під впливом  $\gamma$ -променів — *радіолізом*.

Швидкість реакції залежить не від числа загальних зіткнень (оскільки не всяке зіткнення завершується взаємодією), а від числа зіткнень *активних молекул*. Результати зіткнення здатних до взаємодії молекул залежить від їх стану. Молекули за низьких температур малоактивні, а в разі нагрівання та освітлення їх активність збільшується. *Активні молекули* — це збуджені молекули, у яких під впливом нагрівання посилюється *обертальний рух атомів і атомних груп*, що зумовило збудження електронів зовнішніх шарів. Щоб звичайним молекулам надати активності, слід затратити певну енергію, так звану *енергію активації*.

Оскільки під час хімічних реакцій відбувається розрив одних хімічних зв'язків і утворення інших, можна було б припустити, що енергія активації дорівнює енергії, яку слід затратити на розрив хімічного зв'язку. Однак вимірювання енергії активації показує, що вона завжди менша, ніж енергія розриву зв'язку. Отже, для перебігу реакції не потрібно повністю розривати зв'язки між атомами у молекулі, їх слід тільки ослабити. Таке «розхитування» зв'язків відбувається під час утворення нестійкої проміжної сполуки — *активованого комплексу*.

Різниця між енергією активованого комплексу і середньою енергією молекул вихідних речовин є енергією активації. Її природу пояснив Ф. Лондон (1928 р.) на основі методу валентних зв'язків.

Утворення активованого комплексу (перехідного стану) — процес енергетично вигідніший, ніж повне розщеплення молекул на атоми. Ось чому утворення активованого комплексу характерне для більшості процесів.

Оскільки енергія активації — це різниця енергій активованого комплексу і речовин, які вступають в реакцію, ясно, що різниця енергій активації прямої ( $\vec{E}$ ) і зворотної ( $\overleftarrow{E}$ ) реакцій дорівнює тепловому ефекту реакції

$$\Delta H = \vec{E} - \overleftarrow{E}.$$

Якщо  $\Delta H > 0$  (ендотермічний процес), то  $\vec{E} - \overleftarrow{E} > 0$ , тобто  $\vec{E} > \overleftarrow{E}$ . Якщо ж  $\Delta H < 0$  (екзотермічний процес), то  $\vec{E} - \overleftarrow{E} < 0$ , тобто  $\vec{E} < \overleftarrow{E}$ .

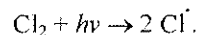
Якщо під час розщеплення активованого комплексу на продукти реакції енергії виділяється більше, ніж затрачено на активацію молекул вихідних речовин, то реакція буде екзотермічною, а якщо менше, — ендотермічною. Енергія активації для більшості процесів лежить в межах від 50 до 250 кДж/моль. Лише для реакцій за участю атомів і радикалів вона менша, ніж 50 кДж/моль, а для йонів близька до нуля.

## § 6.4. ЛАНЦЮГОВІ РЕАКЦІЇ

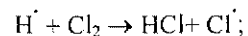
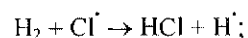
Утворення макроскопічних кількостей продуктів реакції внаслідок здійснення ланцюга елементарних актів взаємодії пов'язане з перебігом ланцюгових реакцій. Теорію ланцюгових реакцій розробили видатний російський учений М. М. Семенов та відомий англійський дослідник С. Н. Хіншелвуд, які у 1956 р. за свої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

Ланцюговими називаються реакції, які включають велику кількість стадій, що відбуваються послідовно. Здійснення цих реакцій зумовлене наявністю вільних радикалів, які перетворюють неактивні молекули на активні.

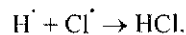
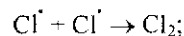
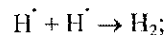
Розрізняють два типи ланцюгових реакцій — з *нерозгалуженням* і з *розгалуженням ланцюгом*. Прикладом реакцій першого типу є фотохімічний синтез хлороводню. Формування ланцюга починається з утворення радикалів (активних центрів):



Під дією кванта світла дисоціюють молекули хлору, а не водню, оскільки енергія розриву зв'язку  $E_{\text{Cl-Cl}} = 243$ , а  $E_{\text{H-H}} = 436$  кДж/моль. Ріст ланцюга відбувається так:



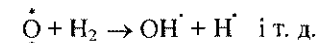
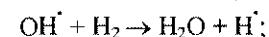
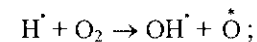
Обривається ланцюг внаслідок реакції рекомбінації:



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

Під час перебігу розгалужених ланцюгових реакцій, які виникають при вибухах, кількість активних молекул завжди наростає швидше, ніж зникає. Це зумовлено тим, що реакція одного вільного радикала приводить до утворення

двох або більшої кількості нових вільних радикалів, причому один із них продовжує старий ланцюг, а інші — починають нові ланцюги. Прикладом реакцій такого типу є окиснення водню. На першій стадії внаслідок нагрівання молекула водню може розщепитись на атоми. За наявності достатньої, але не надмірної кількості кисню і водню атоми між собою взаємодітимуть так:



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

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

## § 6.5. КАТАЛІЗ

Швидкість реакції можна змінити введенням в реакційну суміш спеціальних речовин. Речовини, які прискорюють швидкість реакції, але не витрачаються в результаті її перебігу, називаються *каталізаторами* (позитивними каталізаторами). Речовини, які сповільнюють швидкість реакції, називаються *стабілізаторами*, або *інгібіторами* (негативними каталізаторами).

Іноді доводиться мати справу з явищем *автокаталізу*, коли каталізатором є один із продуктів реакції.

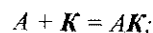
Розрізняють *гомогенний* і *гетерогенний* каталіз. Якщо каталізатор перебуває в одній і тій самій фазі, що й реагуючі речовини, то каталіз називається гомогенним, якщо в різних — гетерогенним. Гетерогенний каталіз зумовлений каталітичною дією поверхні твердого тіла (каталізатора). Такими каталізаторами часто бувають перехідні метали, їхні оксиди та інші сполуки. Каталізаторами гомогенного каталізу найчастіше є кислоти, основи і солі, насамперед *sd*-елементів (Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu та ін.).

Механізм дії каталізатора може бути різним, але найчастіше каталізатор вступає у взаємодію з однією з реагуючих речовин з утворенням проміжних сполук і цим самим спрямовує процес по новому реакційному шляху.

Для гомогенних реакцій встановлено, що каталізатор утворює проміжні реакційнодатні продукти в тій самій фазі. Розглянемо гомогенну реакцію, яка за відсутності каталізатора відбувається повільно:



За наявності каталізатора  $K$  ця реакція проходить в дві стадії з достатньою швидкістю:



У результаті перебігу реакції за двома стадіями послідовно утворюються спочатку частинки проміжної сполуки  $AK$ , далі активований комплекс  $ABK$ , а потім кінцеві продукти з регенерацією каталізатора. В разі введення каталізатора енергія активації  $\Delta E_{\text{кат}}$  зменшується.

Величина  $\Delta E_{\text{кат}}$  — це різниця між ентальпією утворення активованого комплексу, до складу якого входить каталізатор, і ентальпією утворення активованого комплексу, до складу якого входять тільки вихідні речовини.

Складніший механізм гетерогенного каталізу. В цьому разі суттєву роль відіграє поглинання поверхнею каталізатора частинок, що реагують. Процес також відбувається в кілька стадій. Спочатку частинки вихідних реагентів дифундують до каталізатора і поглинаються його поверхнею (активована адсорбція). Останній процес зумовлює зближення молекул і підвищення їхньої хімічної активності. Під впливом силового поля атомів каталізатора, розміщених на поверхні, змінюється структура електронних оболонок молекул і, як наслідок, знижується енергетичний бар'єр. На поверхні каталізатора відбувається реакція. Отже, під час гетерогенного каталізу також утворюються проміжні поверхневі сполуки, процес формування яких відбувається на активних ділянках (центрах) каталізатора. Силкові поля активних центрів послаблюють зв'язки між атомами адсорбованих молекул, що зумовлює зростання їхньої реакційної здатності.

Речовини, що знижують або повністю знищують активність каталізатора, називаються *каталітичними отрутами*, а речовини, що підвищують активність каталізаторів, — *проторами*.

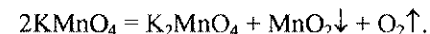
Відомо багато негативних каталізаторів (інгібіторів). Інгібітори сповільнюють хімічні реакції. Так, щоб послабити дію кислоти на сталеві конструкції, додають деякі органічні речовини (наприклад, уротропін), які є інгібіторами корозії.

Значну роль відіграє каталіз у біологічних процесах. Більшість реакцій, що відбуваються в організмах людини і тварин, є каталітичними реакціями; біологічні каталізатори називаються *ферментами*. Ферменти — це прості або складні білки. В організмі людини міститься близько 30 000 різних ферментів, кожний з яких є каталізатором відповідної реакції. Наприклад, процес перетворення крохмалю на цукор каталізує фермент птіалін, що міститься у слині; фермент пепсин, що є у шлунку, каталізує розщеплення білків на амінокислоти тощо.

## § 6.6. ХІМІЧНА РІВНОВАГА

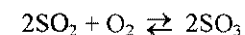
Хімічні реакції бувають необоротні й оборотні. *Необоротні реакції* відбуваються доти, доки не витратиться одна з реагуючих речовин, тобто до кінця. *Оборотні реакції* відбуваються не до кінця, при цьому жодна з реагуючих речовин не витрачається повністю. Оборотна реакція може відбуватися як у прямому,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

Наприклад, реакція розкладу перманганату калію є необоротною:



Кінцеві продукти цієї реакції не можна сполучити між собою так, щоб утворилась вихідна речовина.

Реакція взаємодії оксиду сульфуру(IV) з киснем за наявності каталізатора

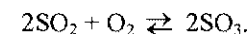


є оборотною, оскільки за температури 400 °С вона майже на 100 % відбувається у прямому напрямку, а у разі підвищення температури до 450 °С стає помітним розклад оксиду сульфуру(VI), тобто за цих умов одночасно відбуваються як пряма, так і зворотна реакції. У рівняннях оборотних реакцій замість знака дорівнює ставлять протилежно напрямлені стрілки, які символізують перебіг реакції у прямому і зворотному напрямках.

Більшість хімічних реакцій належить до оборотних.

*Стан системи реагуючих речовин (оборотної реакції), за якого швидкості прямої та зворотної реакції стають однаковими, називається хімічною рівновагою.* В стані хімічної рівноваги кількості вихідних речовин і продуктів реакції не змінюються, оскільки реакція відбувається в обох напрямках з однаковими швидкостями. Ось чому стан хімічної рівноваги має рухомий, динамічний характер.

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



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

$$v_1 = K_1 [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2],$$

швидкість зворотної реакції

$$v_2 = K_2 [\text{SO}_3]^2.$$

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

$$K_1 [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2] = K_2 [\text{SO}_3]^2,$$

або

$$K_1 = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

Відношення  $K_1/K_2$  є також сталою величиною, тому останнє рівняння можна записати так:

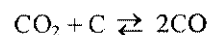
$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

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

*Рівноважні концентрації* — це концентрації, що встановлюються в стані хімічної рівноваги.

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

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



вираз константи хімічної рівноваги запишеться так:

$$K = [\text{CO}]^2 / [\text{CO}_2].$$

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

Концентрації речовин, що кількісно не змінюються під час реакції, у вираз константи хімічної рівноваги не входять. Отже, кількість каталізатора не потрібно зазначати в кінетичних рівняннях каталітичних реакцій. Звідси можна зробити висновок, що каталізатор однаковою мірою змінює швидкість як прямої, так і зворотної реакції і тим самим сприяє швидшому досягненню стану рівноваги.

Термодинаміка дає універсальне співвідношення між стандартною зміною енергії Гіббса і величиною константи хімічної рівноваги:

$$\Delta G_T^0 = -RT \ln K.$$

Це співвідношення дає змогу за величиною  $\Delta G^0$  обчислити  $K$ , рівноважні концентрації вихідних речовин і продуктів реакції, а також дає змогу експериментально визначити  $\Delta G^0$  реакцій. Визначивши концентрацію речовин у стані рівноваги, можна обчислити  $K$  і, отже,  $\Delta G^0$ .

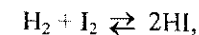
Стан хімічної рівноваги залишається незмінним доти, доки не зазнають зміни зовнішні умови (температура, тиск, концентрація). Коли ж змінити ці умови, то рівновага системи порушиться. Це пояснюється тим, що в разі зміни зовнішніх умов швидкості прямої та зворотної реакції стають різними; швидкість однієї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

**Вплив зміни зовнішніх умов на стан хімічної рівноваги** визначається за правилом, яке дістало назву *принципу ле Шательє* (1884 р.), або *принципу рухомої (динамічної) рівноваги*: якщо на систему, що перебуває у стані рівноваги, подіяти ззовні, то в системі відбуватимуться зміни, що послаблюють або знищують цю дію. Система перейде з одного стану рівноваги в інший, який відповідатиме новим умовам. Це пов'язано з тим, що зовнішня дія різною мірою змінює швидкість двох протилежно напрямлених процесів.

Розглянемо вплив різних чинників на стан хімічної рівноваги.

**Вплив концентрації на стан рівноваги.** Згідно з принципом ле Шательє, введення в систему, що перебуває в стані рівноваги, додаткової кількості будь-якої з реагуючих речовин викликає зміщення рівноваги у тому напрямку, в якому її концентрація зменшується. Ось чому добавлення в систему однієї з вихідних речовин спричинює зміщення рівноваги вправо, а добавлення продуктів реакції — вліво.

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



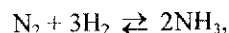
що перебуває у стані рівноваги за певних температури й тиску, спричинить зростання швидкості прямої реакції, а швидкість зворотної реакції не зміниться, внаслідок чого рівновага порушиться. Зростання швидкості прямої реакції зумовить зменшення концентрацій водню і пари йоду, що, в свою чергу, приведе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

зворотної реакції зрівнюються, при цьому концентрація  $\text{HI}$  стане вищою, а концентрація  $\text{I}_2$  — нижчою, ніж до добавлення  $\text{H}_2$ .

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

**Вплив тиску на стан рівноваги.** Для газових систем на стан хімічної рівноваги впливає тиск, оскільки із збільшенням тиску зростає концентрація газових компонентів у даній системі. Реакції, що супроводжуються зменшенням об'єму, легше йдуть за підвищеного тиску. Отже, згідно з принципом ле Шательє, підвищення тиску зумовлює зміщення хімічної рівноваги в напрямку процесу, який супроводжується зменшенням об'єму, а зниження тиску — викликає зміщення рівноваги у протилежний бік. Отже, напрямок зміщення рівноваги визначається знаком  $\Delta V$ . У разі обчислення  $\Delta V$  можна знехтувати об'ємом неагломерованих реагентів.

Для реакції утворення аміаку, що записується рівнянням



в стані рівноваги швидкості прямої  $v_1$  і зворотної  $v_2$  реакцій становитимуть

$$v_1 = K_1 [\text{N}_2][\text{H}_2]^3;$$

$$v_2 = K_2 [\text{NH}_3]^2.$$

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

$$v_1' = K_1 \cdot 2[\text{N}_2](2[\text{H}_2])^3 = 16K_1[\text{N}_2][\text{H}_2]^3 = 16v_1;$$

$$v_2' = K_2 \cdot (2[\text{NH}_3])^2 = 4K_2[\text{NH}_3]^2 = 4v_2.$$

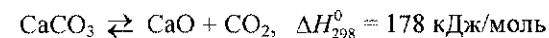
Отже, підвищення тиску вдвічі призведе до зростання швидкості прямої реакції в 16 разів, а зворотної тільки в 4 рази, тобто пряма реакція переважатиме над зворотною. Хімічна рівновага порушиться. Встановиться вона знову лише після того, як зрівнюються швидкості прямої та зворотної реакції.

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

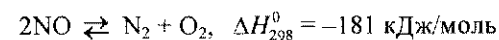
**Вплив температури на стан рівноваги.** Згідно з принципом ле Шательє, під час нагрівання системи, що перебуває в стані рівноваги, остання зміщується в бік того з двох протилежно напрямлених процесів, який супроводжується поглинанням теплоти. Природно, що зниження температури зумовлює протилежний результат: рівновага зміщується в бік того процесу, який супро-

воджується виділенням теплоти. Отже, нагрівання сприяє перебігу ендотермічного, а охолодження — екзотермічного процесу.

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



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



зміщується вліво.

Значення принципу ле Шательє в хімії дуже велике, оскільки він дає змогу передбачити напрямок реакції за різних умов, і, отже, керувати перебігом реакції.

Вивчення рівноважних процесів має також і філософське значення. Це начотна ілюстрація діалектичного закону єдності і боротьби протилежностей — одночасно виявляються два боки одного й того самого явища (пряма і зворотна реакції).

Перехід кількісних змін у якісні ілюструється в разі зміни зовнішніх умов, що приводять до виникнення якісно нового стану рівноваги системи.

## Залитання для самоконтролю

1. Що вивчає хімічна кінетика?
2. Охарактеризуйте константу швидкості. Який її фізичний зміст?
3. Чим відрізняються поняття «молекулярність» та «порядок реакції»?
4. Чим відрізняється дія каталізаторів у гомогенних і гетерогенних системах?
5. Які чинники впливають на зміщення стану рівноваги? Як зміститься стан рівноваги реакції розкладу карбонату кальцію та реакції розкладу оксиду нітрогену(II) в разі підвищення температури?

## Розділ 7

# КЛАСИФІКАЦІЯ ТА НОМЕНКЛАТУРА НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

### § 7.1. КЛАСИФІКАЦІЯ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Неорганічні сполуки поділяють на декілька класів за подібністю властивостей та хімічної будови. Віднесення тієї чи іншої сполуки до певного класу буде найправильнішим тоді, коли ґрунтуватиметься на зіставленні хімічних властивостей сполук, які, в свою чергу, визначаються складом та природою хімічного зв'язку між відповідними атомами. Ось чому класифікацію неорганічних сполук та їх номенклатуру доцільніше розглядати після вивчення будови молекул та кристалів.

Класифікація неорганічних сполук, як і будь-яка класифікація в науці, не може бути досконалою. Проте вона допомагає робити узагальнення, передбачення, систематизує і полегшує вивчення великого обсягу фактичного матеріалу.

Усі речовини, згідно з номенклатурними правилами ІЮПАК, поділяються на прості і складні.

*Прості речовини* складаються з одного елемента, і, в свою чергу, включають метали і неметали.

*Складні речовини* поділяються на класи за складом (двохелементні, або бінарні, і багатоселементні) або за функціональними ознаками.

До бінарних сполук належать оксиди, галогеніди, нітриди, карбіди, гідрриди тощо, до тринарних —  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$  тощо.

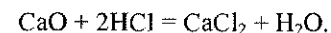
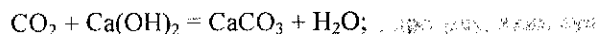
Найважливішими класами неорганічних сполук за функціональними ознаками є оксиди, кислоти, основи, амфотерні гідроксиди, солі.

### § 7.2. ОКСИДИ

*Оксидами* називаються бінарні оксигеновмісні сполуки, в яких Оксиген виявляє негативний ступінь окиснення. Отже, до оксидів належать майже всі бінарні сполуки елементів з Оксигеном, крім сполуки Оксигену з Флуором —  $\text{OF}_2$ . Цю сполуку слід віднести до фторидів, а не до оксидів, оскільки Оксиген в ній має ступінь окиснення +2 (електронегативність Флуору (4) вища за електронегативність Оксигену (3,5)).

За хімічними властивостями оксиди поділяють на солетворні і несолетворні.

*Солетворні* — це такі оксиди, які в разі перебігу певних хімічних реакцій здатні утворювати солі. Наприклад:

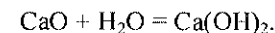


*Несолетворні* — це такі оксиди, які не здатні утворювати солі. Наприклад:  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{SiO}$  тощо (таких оксидів відомо мало). Однак несолетворні оксиди беруть участь в інших реакціях, наприклад:



*Солетворні оксиди*, в свою чергу, поділяються на основні, кислотні та амфотерні.

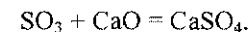
*Основними оксидами* називаються оксиди, гідрати яких є основами. До основних оксидів, як правило, належать оксиди металів (не всі):  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$  тощо. Основні оксиди здатні реагувати з ангідридами кислот та кислотами і не реагують з основними оксидами та основами. Більшість основних оксидів не вступає у взаємодію з водою, з нею реагують тільки оксиди лужних та лужно-земельних металів і оксид талію(I) з утворенням лугів. Наприклад, оксид кальцію  $\text{CaO}$  реагує за рівнянням



За агрегатним станом основні оксиди — це тверді тіла.

*Кислотними оксидами* називаються оксиди, які з водою утворюють кислоти. Тому кислотні оксиди часто називають ангідридами кислот. До кислотних оксидів належать:  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  тощо.

Оксиди типових неметалів мають кислотний характер. До кислотних належать також оксиди деяких металів, що мають ступінь окиснення п'ять і більше ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{MnO}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  тощо). Кислотні оксиди не взаємодіють між собою і з кислотами, вступають у реакції з основними оксидами та основами. Наприклад:



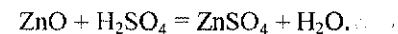
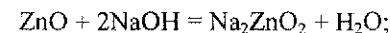
В результаті таких реакцій утворюються солі.

Більшість кислотних оксидів реагує з водою безпосередньо. Наприклад:



Кислотні оксиди бувають переважно в газоподібному і рідкому, а іноді — в твердому стані.

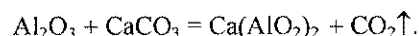
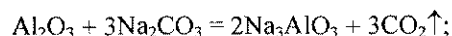
*Амфотерні оксиди* одночасно виявляють властивості кислотних і основних оксидів: у разі дії на них кислот або ангідридів вони ведуть себе як основні, а в разі дії основних оксидів або основ — як кислотні. Наприклад, амфотерний оксид цинку  $\text{ZnO}$  з гідроксидом натрію і сульфатною кислотою реагує за рівняннями реакцій





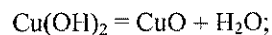
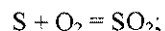
До амфотерних оксидів належать:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{UO}_3$  тощо. Амфотерні оксиди утворюють переважно метали. Вони, як і основні оксиди, за звичайних умов перебувають у твердому стані. Амфотерні оксиди у воді не розчиняються.

Слід пам'ятати, що деякі амфотерні оксиди ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  тощо) дуже стійкі проти різних впливів: вони не розчиняються ні в водних розчинах лугів, ні в кислотах. Перевести їх у розчин можна лише сплавленням з твердими лугами, карбонатами, гідрогенсульфатами (або  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ). Реакції відбуваються за такими рівняннями:



Якщо метал утворює декілька оксидів, то основними, як правило, бувають ті, що виявляють нижчий ступінь окиснення металу. Оксиди з проміжними ступенями окиснення металів здебільшого амфотерні, а оксиди металів із ступенями окиснення 5, 6, 7 майже завжди кислотні. Так, Манган утворює оксиди  $\text{MnO}$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ , ( $\text{MnO}_3$ ) і  $\text{Mn}_2\text{O}_7$ . Перші два з них — основні,  $\text{MnO}_2$  — амфотерний, а два останніх — кислотні.

Найчастіше оксиди добувають безпосереднім окисненням елементів киснем, термічним розкладанням основ, кислот і солей, які містять Оксиген. Прикладами можуть бути такі реакції:



Оксиген здатний утворювати сполуки, які називаються *пероксидами*.

Ступінь окиснення Оксигену в пероксидах може бути  $-1$ , а в супероксидах  $-1/2$  ( $\text{Na}_2\text{O}_2^{-1}$ ,  $\text{KO}_2^{-1/2}$ ). Деякі пероксиди за походженням можна віднести до класу солей (від кислоти — пероксиду гідрогену  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Зокрема, пероксиди  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CaO}_2$  виявляють властивості солей пероксиду гідрогену  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Існує декілька номенклатурних правил оксидів.

Якщо елемент утворює кілька оксидів, то в їхніх назвах, згідно з номенклатурними правилами ІЮПАК, зазначають ступінь окиснення електропозитивного елемента римською цифрою в дужках після назви сполуки. Наприклад,  $\text{FeO}$  — оксид феруму(II),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  — оксид феруму(III),  $\text{CuO}$  — оксид купрум(II),  $\text{Cu}_2\text{O}$  — оксид купрум(I) тощо.

Крім того, розрізняють оксиди за допомогою грецьких числівників, які вказують на кількість атомів Оксигену, що припадає на один атом елемента

(*гемі-, моно-, сескві-, ді- (ди-), геміпента-, три-, гемігента-, тетра-* тощо). Якщо елемент утворює лише один оксид, його називають просто оксидом, не зазначаючи ступеня окиснення елемента. В назвах пероксидів вживають префікси *пер-* і *супер-*. Наприклад,  $\text{BaO}_2$  — пероксид барію,  $\text{KO}_2$  — супероксид калію.

### § 7.3. ОСНОВИ

*Основами* називаються сполуки, до складу яких входять атом металу і гідроксильні групи —OH. Число гідроксильних груп у молекулі основи відповідає валентності металу і визначає кислотність основи. Наприклад,  $\text{NaOH}$  — однокислотна основа,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  — двокислотна і т. д.

З точки зору теорії електролітичної дисоціації основи — це електроліти, що дисоціюють у розчині з утворенням гідроксид-іонів  $\text{OH}^-$ :



З хімічної точки зору для основ характерна взаємодія із сполуками кислотної природи.

Завдяки наявності у складі основ гідроксид-іонів — активних донорів електронів, ці сполуки відповідають також визначенню поняття «основи» за Бренстедом. Згідно з теорією Бренстеда, основам властиве зв'язування йонів Гідрогену.

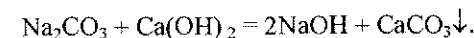
За розчинністю у воді основи поділяються на розчинні і нерозчинні. Розчинні у воді основи називаються *лугами*.

За силою основи поділяються на сильні ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CsOH}$ ), середні ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{TlOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) і слабкі ( $\text{Tl}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ).

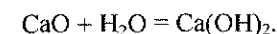
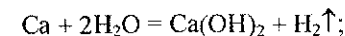
Слабкі основи і більшість середніх погано розчиняються у воді. Розчинними є основи, утворені лужними і лужноземельними металами, амонієм, талієм і комплексними катіонами типу  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  тощо.

Добувають основи декількома методами.

Розчинні основи (луги) у виробництві добувають електролізом водних розчинів їхніх солей ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$  тощо), а також дією на розчини їхніх карбонатів гашеним вапном. Наприклад:



У лабораторних умовах луги можна добути також дією на воду лужними і лужноземельними металами або їхніми оксидами. Наприклад, під час взаємодії металічного кальцію або його оксиду з водою відбуваються реакції, що описуються рівняннями

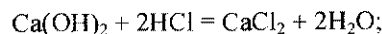


Нерозчинні основи добувають дією розчинних основ на солі того металу; основу якого потрібно добути. Наприклад, під час взаємодії розчину сульфату купрум(II) з розчином гідроксиду натрію утворюється нерозчинна основа — гідроксид купрум(II) за рівнянням реакції



Основи характеризуються різною стійкістю проти нагрівання, що зумовлено різною міцністю зв'язку атомів Оксигену з атомами металу та атомами Гідрогену в молекулі основи. Наприклад, такі гідроксиди, як  $\text{AgOH}$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  і  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , розкладаються на відповідні оксиди і воду за кімнатної температури, температури, вищої за  $85^\circ\text{C}$ , і за температури  $580^\circ\text{C}$  відповідно. Гідроксиди лужних металів киплять і переганяються без розкладання.

Основи взаємодіють з кислотами та кислотними оксидами з утворенням солей:



За номенклатурними правилами ІЮПАК речовини, які містять  $\text{OH}$ -групи, називаються *гідроксидами*. Якщо елемент утворює декілька гідроксидів, то в його назві позначають ступінь окиснення металу римською цифрою в дужках після назви гідроксиду. Наприклад:  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  — гідроксид купрум(II);  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  — гідроксид ферум(II);  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  — гідроксид ферум(III) тощо.

За іншою поширеною номенклатурою гідроксиди, утворені одним металом, розрізняють за допомогою префікса, що означає грецьку назву відповідного числа. Наприклад,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  — дигідроксид феруму;  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  — тригідроксид феруму тощо.

## § 7.4. КИСЛОТИ

*Кислотами* називаються сполуки, що містять у молекулах атоми Гідрогену, здатні заміщуватися на атоми металу з утворенням солей.

З точки зору теорії електролітичної дисоціації *кислоти* — це сполуки, які під час дисоціації здатні відщеплювати катіони лише одного типу — йони Гідрогену. Це визначення узгоджується з теорією Бренстеда, згідно з якою кислоти є донорами йонів Гідрогену.

Кількістю атомів Гідрогену у кислоті, здатних заміщуватися на метал, визначається основність кислоти. Наприклад,  $\text{HCl}$  — одноосновна кислота,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — двоосновна,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — трьохосновна і т. д.

У деяких кислотах не всі атоми Гідрогену здатні заміщуватись на метал. Наприклад,  $\text{H}_3\text{PO}_2$  — одноосновна кислота,  $\text{H}_3\text{PO}_3$  — двоосновна.

За силою кислоти поділяються на три групи: сильні ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HCl}$  тощо), середні ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{HSCN}$  тощо) і слабкі ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{HNO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  тощо).

Часто кислоти поділяються за їхньою окиснювальною здатністю на кислоти-окисники ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HNO}_2$ , концентрована  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , концентрована  $\text{HClO}_4$  тощо) та кислоти-неокисники ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HI}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , розбавлена  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , розбавлена  $\text{HClO}_4$  тощо).

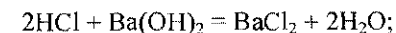
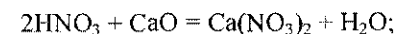
За складом кислоти поділяються на безокисгенні ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ ), оксигеновмісні прості ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  тощо), ізополікислоти ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  тощо) та гетерополікислоти ( $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ ,  $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4]$ ).

Частина молекули кислоти після відщеплення від неї йона Гідрогену називається кислотним залишком. Його валентність дорівнює числу атомів Гідрогену у молекулі кислоти. Наприклад, для кислот  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  і  $\text{H}_3\text{PO}_4$  відповідно кислотними залишками будуть: одновалентний нітрат-іон  $\text{NO}_3^-$ , дво-валентний карбонат-іон  $\text{CO}_3^{2-}$  і тривалентний фосфат-іон  $\text{PO}_4^{3-}$ .

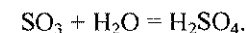
Водень з кислот витискується багатьма металами. Під час перебігу цієї реакції виділяється вільний водень і утворюються відповідні солі:



Кислоти здатні взаємодіяти з основними оксидами, основами і солями з утворенням солей, наприклад:



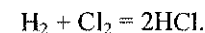
Кислоти добувають декількома методами. Більшість оксигеновмісних кислот утворюється під час взаємодії їхніх ангідридів з водою



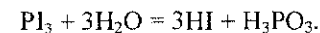
Деякі кислоти добувають, діючи на їхні солі сильнішими кислотами:



Хлороводень  $\text{HCl}$  у техніці добувають синтезом з водню і хлору:



Деякі кислоти добувають специфічними методами, наприклад шляхом гідролізу  $\text{PI}_3$ :



Кислоти, як і основи, по-різному ведуть себе під час нагрівання. Наприклад, кислоти  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  та інші настільки нестійкі, що у вільному стані не добути — відомі тільки їхні водні розчини, а для розкладання  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$

тощо їх слід нагріти до досить високої температури,  $(\text{HPO}_3)_n$  кипить і переганяється без розкладання.

У науковій та навчальній літературі кислоти називають за міжнародними номенклатурними правилами: назви оксигеновмісних кислот утворюють від кореня латинської назви кислотоутворювального елемента, суфіксів *-ат-* (вищий ступінь окиснення) або *-ит-* (нижчий ступінь окиснення), закінчення *-на* та слова «кислота». Якщо елемент може виявляти більш ніж два ступені окиснення в оксигеновмісних кислотах, то вживають префікси *gino-* (найнижчий ступінь окиснення) і *per-* (найвищий). У полікислотах число атомів кислотоутворювального елемента позначається грецьким префіксом. Назви безоксигенних кислот містять суфікс *-ид-*.

Якщо елемент з певним ступенем окиснення здатний утворювати кілька кислот, що відрізняються між собою за числом молекул води, то їх розрізняють за префіксами в назві кислоти: до назви найбагатшої на воду кислоти додають префікс *орто-*, до назви найбіднішої — *мета-*. Наприклад,  $\text{HPO}_3$  — метафосфатна кислота,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  — ортофосфатна.

Деякі кислоти мають поширені побутові (тривіальні) назви, наприклад  $\text{HCl}$  — соляна кислота,  $\text{HNO}_3$  — азотна,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  — сірчана,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  — вугільна.

Наведемо номенклатурні назви деяких кислот:

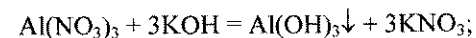
Формула кислоти	Назва кислоти
$\text{HCl}$	хлоридна
$\text{HNO}_3$	нітратна
$\text{HNO}_2$	нітритна
$\text{H}_2\text{SO}_4$	сульфатна
$\text{H}_2\text{SO}_3$	сульфітна
$\text{HPO}_3$	метафосфатна
$\text{H}_3\text{PO}_4$	ортофосфатна
$\text{H}_3\text{PO}_3$	ортофосфітна
$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$	дифосфатна
$\text{H}_2\text{CO}_3$	карбонатна
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$	тіосульфатна
$\text{HMnO}_4$	перманганатна
$\text{HClO}$	гіпохлоритна
$\text{HClO}_2$	хлоритна
$\text{HClO}_3$	хлоратна
$\text{HClO}_4$	перхлоратна
$\text{H}_2\text{CrO}_4$	хроматна
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	дихроматна
$\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$	тетратримолібдатоортофосфатна

### § 7.5. АМФОТЕРНІ ГІДРОКСИДИ

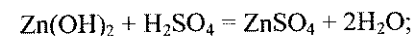
Амфотерним оксидам відповідають амфотерні гідроксиди:  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  тощо.

Амфотерними називаються такі гідроксиди, які під час дисоціації одночасно утворюють йони Гідрогену  $\text{H}^+$  і гідроксид-іони  $\text{OH}^-$ .

Амфотерні гідроксиди не розчиняються у воді. Під час взаємодії з кислотами і кислотними оксидами вони виявляють властивості основ, а під час взаємодії з основами й основними оксидами — властивості кислот. Добувають амфотерні гідроксиди, діючи лугами на солі відповідних металів, причому надлишок луку повинен бути незначним:



Амфотерні гідроксиди, згідно з теорією Бренстеда, залежно від природи другого реагента можуть бути і донорами, і акцепторами йонів Гідрогену, тобто основною ознакою амфотерних гідроксидів є їх взаємодія як з кислотами, так і з основами:

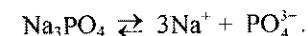


Назви амфотерних гідроксидів утворюються подібно до назв основ:  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  — гідроксид цинку,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  — гідроксид купрум(II) тощо.

### § 7.6. СОЛІ

Солі можна розглядати як продукти повного або часткового заміщення атомів Гідрогену у кислотах на атоми металів, або як продукти повного чи часткового заміщення гідроксильних груп в основах на кислотні залишки.

З точки зору теорії електролітичної дисоціації солі — це речовини, які під час дисоціації розпадаються на катіони металів та аніони кислотних залишків:

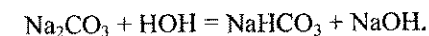
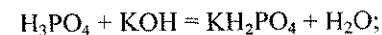


Розрізняють такі типи солей: нормальні, або середні, кислі, основні, подвійні, змішані та комплексні.

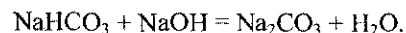
Нормальні солі — це продукти повного заміщення атомів Гідрогену на атоми металу в молекулах кислот ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$  тощо).

Кислі солі — це продукти неповного заміщення атомів Гідрогену на атоми металу в молекулах кислот ( $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{KHSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  тощо).

Кислі солі можна добути неповною нейтралізацією багатоосновних кислот основами, дією відповідних кислот на середні солі, гідролізом солей, утворених слабкими багатоосновними кислотами:

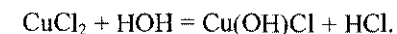
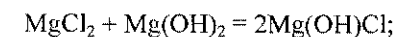


Кислі солі виявляють властивості кислот — незаміщений атом Гідрогену в них може замінюватися з утворенням нормальних солей. Наприклад, під час дії на гідрогенкарбонат натрію  $\text{NaHCO}_3$  лугу  $\text{NaOH}$  відбувається реакція за рівнянням



*Оснóвні солі* — це продукти неповного заміщення гідроксильних груп у молекулі багатокислотної основи або амфотерного гідроксиду на кислотні залишки ( $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$ ,  $(\text{CuOH})_2\text{SO}_4$  тощо).

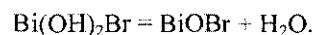
Оснóвні солі добувають неповною нейтралізацією багатокислотних основ або амфотерних гідроксидів кислотами, дією основи на сіль цієї самої основи, гідролізом солей, утворених слабкими багатокислотними основами:



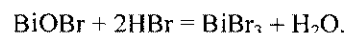
Оснóвні солі подібно до основ здатні реагувати з кислотами з утворенням нормальних солей. Наприклад, під дією на оснóвний хлорид магнію  $\text{Mg}(\text{OH})\text{Cl}$  хлоридної кислоти  $\text{HCl}$  утворюється хлорид магнію  $\text{MgCl}_2$  за рівнянням реакції



Оснóвні солі під дією нагрівання або з часом здатні втрачати воду. Солі, що утворюються внаслідок цього, називаються *оксосолями*. Наприклад:

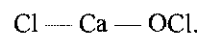


Оксосолі можна перетворити на середні солі дією відповідних кислот:



*Подвійні солі* — це продукти заміщення атомів Гідрогену в молекулах кислот на атоми двох металів ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{NaKSO}_4$  тощо).

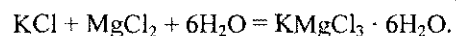
*Змішані солі* — це середні солі, в молекулах яких металу сполучений з двома різними кислотними залишками. Прикладом такої солі може бути хлорне вапно — кальцієва сіль хлоридної і гіпохлоритної кислот:



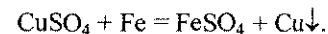
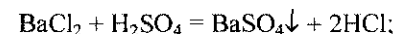
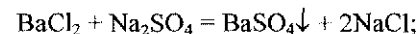
Подвійні солі можна добути нейтралізацією будь-якої багатокислової кислоти двома основами:



або під час одночасної кристалізації різних солей:

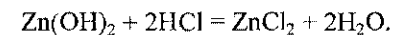
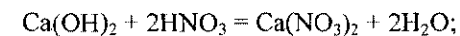


Залежно від природи солі, останні можуть реагувати з іншими солями, кислотами, основами, ангідридами, металами та іншими речовинами, з якими солі утворюють нові сполуки, наприклад:

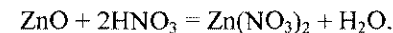
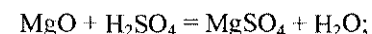


Солі добувають багатьма способами.

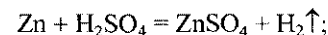
1. Взаємодією кислот з основами (реакція нейтралізації) або амфотерними гідроксидами:



2. Взаємодією кислот з оснóвними або амфотерними оксидами:



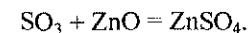
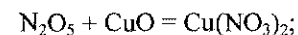
3. Взаємодією кислот з металами (кислоти-неокисники взаємодіють лише з активними металами з виділенням водню, кислоти-окисники — з активними і неактивними, крім золота і деяких платинових металів, без виділення водню):



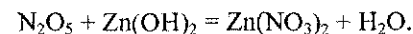
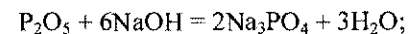
4. Взаємодією кислот з іншими солями:



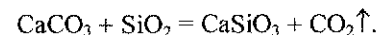
5. Взаємодією кислотних оксидів з оснóвними або амфотерними оксидами:



6. Взаємодією кислотних оксидів з основами або амфотерними гідроксидами:



7. Взаємодією кислотних оксидів із солями:

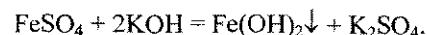


Такі реакції відбуваються лише в тому разі, коли оксид, яким діють на сіль, менш леткий, ніж той, що виділяється внаслідок реакції.

8. Взаємодією сильних основ з амфотерними гідроксидами:



9. Взаємодією основ із солями:



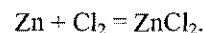
10. Взаємодією солей із солями:



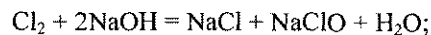
11. Взаємодією солей з металами, що мають вищу активність, ніж метали, які входять до складу солей:



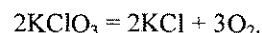
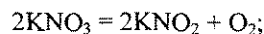
12. Взаємодією металів з неметалами:



13. Взаємодією активних неметалів з лугами:



14. Термічним розкладанням солей:



15. Взаємодією металів, що утворюють амфотерні оксиди, з водними розчинами лугів:



За міжнародними номенклатурними правилами назва солі складається з назви металу та латинської назви кислотного залишку. Наприклад:  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  — сульфат натрію,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  — нітрат кальцію,  $\text{CuCl}_2$  — хлорид купруму(II),  $\text{FeS}$  — сульфід феруму(II),  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  — сульфат хрому(III),  $\text{Ba}(\text{ClO}_2)_2$  — хлорит барію тощо.

У назві кислих солей до латинської назви аніона додають числівник, що відповідає числу атомів Гідрогену у молекулі кислоти і слово *гідроген-*, наприклад:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  — гідрогенфосфат натрію,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  — дигідрогенфосфат натрію тощо. Аналогічно до назви катіона основної солі додають слово *гідроксо-*, наприклад:  $\text{Bi}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$  — нітрат гідроксобісмуту(III),  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$  — нітрат дигідроксобісмуту(III) тощо.

Безводні основні солі можна називати двояко. Наприклад, сполука  $\text{BiOCl}$  — це хлорид оксобісмуту(III), або хлорид бісмутилу (йон  $\text{BiO}^+$  називають бісмутилом);  $\text{ThOSO}_4$  — сульфат оксоторію(IV), або сульфат торилу ( $\text{ThO}^{2+}$  — торил).

Подвійні і змішані солі слід називати так, щоб за назвою можна було встановити їхній склад, тобто потрібно зазначити всі прості йони:  $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$  — хлорид-гіпохлорит кальцію;  $\text{KNaSO}_4$  — сульфат калію-натрію.

Номенклатура комплексних солей розглянута в розділі «Комплексні сполуки».

## § 7.7. СОЛЕПОДІБНІ БІНАРНІ СПОЛУКИ

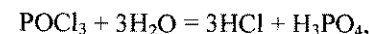
*Солеподібні бінарні сполуки* — це сполуки, що складаються з двох елементів різної електронегативності і виявляють деякі типові ознаки солей: здатність гідролізувати, подібність кристалічних ґраток до ґраток солей тощо.

До солеподібних бінарних сполук належать сполуки металів з неметалами, зокрема, активних металів з Гідрогеном, Нітрогеном, Карбоном, Фосфором, Силіцієм, наприклад:  $\text{LiH}$  — гідрид літію,  $\text{CaH}_2$  — гідрид кальцію,  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  — нітрид магнію,  $\text{MgSi}$  — силіцид магнію,  $\text{CaC}_2$  — карбід кальцію,  $\text{Mg}_3\text{P}_2$  — фосфід магнію. У воді ці сполуки не розчиняються, але розщеплюються водою або кислотами.

## § 7.8. ГАЛОГЕН- І ТІОАНГІДРИДИ

*Галоген- і тіоангідриди* — це сполуки, що виявляють властивості ангідридів.

Галогенангідриди одночасно є ангідридами двох кислот: оксигеновмісної та безоксигенної. Наприклад, галогенангідрид  $\text{POCl}_3$  під час взаємодії з водою утворює дві кислоти:

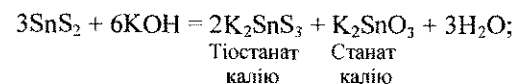


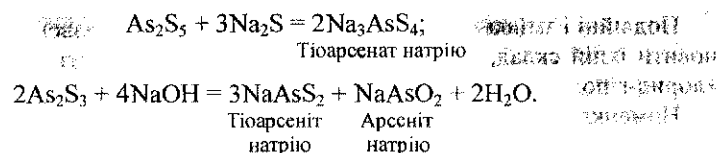
а з лугом — дві солі:



Галогенангідриди можна уявити як похідні ангідридів, у яких Оксиген повністю або частково заміщений на галоген:  $\text{PCl}_5$  — хлорид фосфору(V),  $\text{POCl}_3$  — хлорид оксофосфору(V),  $\text{PCl}_3$  — хлорид фосфору(III),  $\text{NO}_2\text{Cl}$  — хлорид діоксонітрогену(V),  $\text{NOCl}$  — хлорид оксонітрогену(III).

Тіоангідриди — це сполуки Сульфуру з різними елементами, які за властивостями подібні до неметалів, а також з деякими металами в їхніх найвищих ступенях окиснення. У тіоангідридах зв'язок між елементами значною мірою ковалентний. Тіоангідриди погано розчиняються у воді, розчиняються у лугах та реагують з сульфідами лужних і лужноземельних металів з утворенням солей тіокислот:





Назви тіоангідридів утворюють аналогічно назвам галогенангідридів, наприклад:  $\text{As}_2\text{S}_3$  — сульфід арсену(III),  $\text{As}_2\text{S}_5$  — сульфід арсену(V),  $\text{CS}_2$  — сульфід карбону(IV),  $\text{SnS}_2$  — сульфід стануму(IV),  $\text{COS}$  — сульфід оксокарбону(IV).

## § 7.9. МЕТАЛІДИ (ІНТЕРМЕТАЛІДИ)

Сполуки, що утворюються під час взаємодії одного металу з іншим, називаються *металідами*. Найкраще взаємодіють між собою метали, що за своїми хімічними властивостями відрізняються один від одного. До металідів належать також сполуки металів з деякими неметалами (металоподібні бориди, карбіди, нітриди тощо).

Металіди виявляють металічні властивості: металічний блиск, електро- і теплопровідність тощо. Стійкість металідів визначається хімічною природою складових елементів. Чим більше відрізняються відповідні метали за електро-негативностями, тим стійкіші металіди. Стійкі металіди мають високу температуру плавлення, велику теплоту утворення, підвищену електронну густину в певних місцях кристалічних ґраток тощо. Металіди здебільшого не підлягають правилам валентності, наприклад:  $\text{Cu}_5\text{Zn}_8$ ,  $\text{Al}_6\text{Mn}$ ,  $\text{TaB}_{12}$ . Міжатомний зв'язок у металідах переважно металічний.

За своїми властивостями металіди подібні до металів, але їх тепло-, електропровідність, блиск значно нижчі, ніж у справжніх металів. За складом вони поділяються на два види: дальтоніди і бертоліди.

Сполуки із сталим складом називаються *дальтонідами*. До дальтонідів належать  $\text{Mg}_2\text{Sn}$ ,  $\text{NiSb}$ ,  $\text{MgCuAl}_2$  тощо. *Бертоліди* — це сполуки із змінним складом:  $\text{FeSb}$ ,  $\text{NaPb}_3$  тощо.

Номенклатура металідів своєрідна. Наприклад,  $\text{WC}$  називається монокарбідом вольфраму,  $\text{Fe}_3\text{C}$  — субкарбідом феруму,  $\text{FeSb}$  — моностибідом феруму,  $\text{NaPb}_3$  — триплюмбідом натрію,  $\text{LaB}_6$  — гексаборидом лантану.

Назви деяких металідів складаються з назв окремих металів у називному відмінку:  $\text{Mg}_2\text{Cu}$  — магній-купрум (2 : 1),  $\text{MgZn}_5$  — магній-цинк (1 : 5),  $\text{NiCo}_4$  — нікол-кобальт (1 : 4),  $\text{MgCuAl}_2$  — магній-купрум-алюміній (1 : 1 : 2),  $\text{MgCu}_2$  — магній-купрум (1 : 2).

## Запитання для самоконтролю

1. Як поділяють кислоти за їх окиснювальною здатністю, за складом та за силою?
2. Наведіть приклади рівнянь реакцій, які підтверджують слабкі кислотні властивості таких амфотерних гідроксидів:  $\text{Be}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .
3. Доведіть, що кислі солі виявляють деякі властивості кислот, а основні солі — деякі властивості основ.
4. Перелічіть способи добування подвійних та змішаних солей.

## Розділ 8 ВОДА. РОЗЧИНИ

### § 8.1. ВОДА

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

Вода в природі існує в трьох агрегатних станах: газоподібному (пара), рідкому і кристалічному (лід).

Природна вода завжди містить різні домішки, здебільшого це розчинені у воді солі, гази, інколи кислоти; часто у воді є речовини, які в ній не розчиняються, а перебувають у вигляді суспензії. Для очищення води від твердих диспергованих речовин її *фільтрують* крізь пористі речовини (вугілля, випалена глина), фільтри-преси, суміш піску з гравієм. Нині очищають не тільки питну, а й стічні води, особливо води теплоелектростанцій, хімічних підприємств. Адже проблема охорони довкілля набуває все більшої актуальності, а одним із головних завдань людства є збереження чистоти водних ресурсів.

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

Чиста вода — це безбарвна прозора рідина, густина якої за температури 4 °C максимальна і дорівнює 1,00 г/см<sup>3</sup>. Із зниженням температури густина

води зменшується, тому лід плаває на поверхні води. Точка замерзання води за тиску 101 кПа (1 атм) становить 0 °С, точка кипіння +100 °С. Вода має аномально високу теплоємність: 4,17 Дж/(г·К); теплота танення льоду за температури 0 °С дорівнює 333,98 Дж/г, теплота випаровування за температури 100 °С — 2253 Дж/г.

Завдяки аномально високим теплоті танення льоду, теплоті випаровування і теплоємності води вона є регулятором температури на Землі.

Молекули води мають кутову будову. Атоми, що входять до складу молекули, розміщені у формі рівнобедреного трикутника, в основі якого розміщені два протони, а у вершині — ядро атома Оксигену.

Атом Оксигену у молекулі води перебуває в стані  $sp^3$ -гібридації, саме тому валентний кут Н—О—Н у молекулі  $H_2O$  (104,5°) близький до тетраедричного (109,5°). У молекулі води тільки чотири (дві пари електронів) із восьми електронів, що займають гібридизовані  $sp^3$ -орбітали атома Оксигену, утворюють зв'язки О—Н, а дві інші пари електронів залишаються неподіленими. Вони зміщені відносно ядра атома Оксигену й утворюють два негативно заряджені полюси. Електрони, що утворюють зв'язки  $O^{-0,33}-H^{+0,33}$ , зміщені до атома Оксигену, тому атоми Гідрогену набувають ефективних позитивних зарядів. Отже, молекули води характеризуються полярністю. Довжина зв'язків О—Н становить 0,1 нм, відстань між ядрами атомів Гідрогену дорівнює ~0,15 нм.

Молекулярна маса  $H_2O$ , яка перебуває в пароподібному стані, дорівнює 18, що відповідає найпростішій формулі води. Експериментальним визначенням молекулярної маси водяної пари за різних температур встановлено, що навіть близько температури кипіння молекулярна маса водяної пари більша ніж 18. Це свідчить про здатність молекул води до полімеризації або асоціації. Саме цим можна пояснити високі температури кипіння та велику густину води. Утворенням найщільніших асоціатів води за температури 4 °С пояснюється її найбільша густина за цієї температури. Під час нагрівання асоціати починають розщеплюватись, тому за температури, вищої за 4 °С, густина води зменшується.

У разі зниження температури від 4 °С утворюються пухкіші, хоч і складніші, асоціати, і густина води також зменшується.

Молекули  $H_2O$  в кристалічних ґратках льоду сполучені між собою водневими зв'язками. Кристалічна структура льоду далека від щільної упаковки; густина льоду становить 0,9 г/см<sup>3</sup>.

Рентгеноструктурним аналізом води встановлено, що у рідкій воді залишаються фрагменти структури льоду.

Саме наявністю елементів кристалічних ґраток, а також значним дипольним моментом молекул води зумовлене дуже велике значення відносної

діелектричної проникності води  $\epsilon$ : за температури 25 °С вона дорівнює 79,5. Завдяки цьому всі йонні сполуки дисоціюють у водних розчинах; взаємодія між зарядженими частинками у водному середовищі приблизно у 80 разів слабкіша, ніж у вакуумі.

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

Під час нагрівання води на повітрі пружність її пари зростає доти, доки досягне атмосферного тиску (101,3 кПа, рис. 33, крива  $OA$ ); при цьому вода закипає (100 °С). Під час кипіння випаровування відбувається не тільки з поверхні, а й з усієї маси води. Якщо вода перебуває під тиском нижчим, ніж атмосферний, вона закипає за нижчої температури.

Випаровування відбувається з поверхні льоду, так само, як і з поверхні рідкої води. Ось чому товщина шару снігу в морозну погоду зменшується. Із зниженням температури спостерігається зниження пружності пари над льодом (див. рис. 33, відрізок  $OB$ ). Температура танення льоду залежить від тиску (крива  $OC$ ). Точка  $O$ , якій відповідає рівновага трьох агрегатних станів води, називається *потрійною*. Діаграма, що відображає стан речовини залежно від умов, називається *діаграмою стану*. Діаграма стану води (див. рис. 33) розділена на три частини: рідка вода, лід, пара. Діаграма показує стани води, які термодинамічно стійкі за певних значень температури і тиску.

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

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

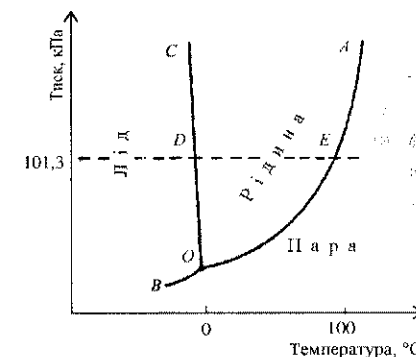
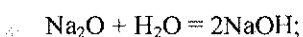
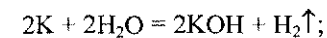
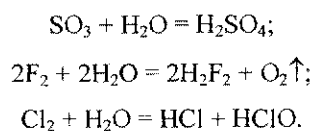


Рис. 33. Діаграма стану води



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

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

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

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

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

Внаслідок тривалого електролізу води можна добути воду, що має трохи вищу густину, ніж звичайна, а з часом добути воду, що має молекулярну масу 20, так звану «важку» воду. *Важку воду* вперше добули у 1933 р. Дж. Льюїс та Р. Макдональд. Вона є сполукою Оксигену з нуклідом Гідрогену — Дейтерієм  ${}^2_1\text{H}$ , тобто  $\text{D}_2\text{O}$ .

У природній воді міститься всього 0,02 % важкої води; щоб добути 1 кг її, потрібно розкласти близько 170 т звичайної води. Для добування важкої води крім електролізу застосовують метод багатоступінчастої перегонки природної води, а також метод (сучасний) каталітичного ізотопного обміну між воднем і водяною парою. Найефективнішим методом є збагачення природної води Дейтерієм за рахунок деяких інших гідрогеновмісних сполук.

Важка вода широко застосовується в атомній енергетиці. Вона є також джерелом Дейтерію для наукових досліджень.

Хімічні властивості важкої води такі самі, як і звичайної, а фізичні дещо відрізняються. Густина важкої води за температури 25 °С становить 1,1 г/см<sup>3</sup>, замерзає вона за температури +3,8 °С, кипить за температури +101,4 °С. Солі у важкій воді розчиняються гірше, ніж у звичайній, тому хімічні і біологічні процеси в ній сповільнюються.

Останнім часом важку воду почали застосовувати як уповільнювач нейтронів у ядерних реакторах.

## § 8.2. РОЗЧИНИ. ХАРАКТЕРИСТИКА РОЗЧИНІВ ТА СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ ЇХНЬОГО СКЛАДУ

Вивчення розчинів стало необхідним вже з перших кроків теоретичної хімії. Адже хімік і агроном, біолог і інженер повсякденно стикаються з різними розчинами. Процеси засвоєння їжі живими організмами пов'язані з переведенням поживних речовин у розчин. Розчини використовуються майже в усіх виробництвах. Розчинами є всі найважливіші фізіологічні рідини (кров, лімфа тощо).

*Розчинами* називаються гомогенні термодинамічно стійкі системи змінного складу з двох і більшого числа компонентів. Розчини бувають газоподібними, рідкими і твердими.

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

Розчин складається з розчинених речовин і розчинника, тобто середовища, в якому ці речовини рівномірно розподілені у вигляді молекул або йонів. Компонент, агрегатний стан якого не змінюється під час утворення розчину, прийнято вважати *розчинником*. Якщо ж розчин утворюється внаслідок змішування газу з газом, рідини з рідиною, твердої речовини з твердою, розчинником вважають компонент, кількість якого переважає.

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

Перші праці з вивчення властивостей розчинів належать М. В. Ломоносову.

Процес переходу речовини, яку розчиняють, у товщу розчинника називається *розчиненням*. Розчинення відбувається згідно з законами дифузії. Цей процес не є результатом простого механічного змішування. Розчинення речовин супроводжується виділенням або поглинанням теплоти та зміною об'єму.

Якщо процес розчинення відбувається з поглинанням теплоти (ендотермічний,  $\Delta H > 0$ ), то згідно з загальним рівнянням  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  ентропія системи зростає, тобто  $\Delta S > 0$ . Якщо ж процес розчинення відбувається з виділенням теплоти (екзотермічний,  $\Delta H < 0$ ), то згідно з тим самим рівнянням можливі два випадки:  $\Delta S > 0$  і  $\Delta S < 0$ . Ці явища, а також деякі інші вказують на хімічну взаємодію розчиненої речовини з розчинником. Це було встановлено у 80-х роках минулого століття Д. І. Менделєєвим, який розробив відому *гідратну теорію*, згідно з якою під час утворення розчинів відбуваються не тільки фізичні, а й хімічні процеси.



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

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

Процес розчинення речовини міг би тривати до повного розчинення будь-якої її кількості, коли б одночасно не відбувався зворотний процес — *кристалізація*. У зв'язку з перебігом процесу кристалізації процес розчинення відбувається доти, доки встановиться динамічна рівновага, за якої за одиницю часу розчиняється стільки молекул речовини, скільки їх кристалізується з розчину.

Розчин, що перебуває в стані рівноваги з надлишком речовини, яка розчиняється, називається *насиченим*. У практиці здебільшого використовують ненасичені розчини.

До *ненасичених розчинів* належать такі, в яких розчинювана речовина, що добавляється, може ще розчинятися. Насиченим розчином називають також такий, в якому розчинювана речовина за даних умов більше не розчиняється.

Мірою розчинності речовини за певних умов є концентрація її насиченого розчину.

Розчинність різних речовин у воді різна. Якщо у 100 г води розчиняється більш ніж 10 г речовини, то вважають, що речовина добре розчинна, якщо менш ніж 1 г — малорозчинна, а якщо менш ніж 0,01 г речовини — практично нерозчинна.

Часто розчинність виражають числом одиниць маси безводної речовини, що насичує за певних умов 100 одиниць маси розчинника, і називають цю величину *коефіцієнтом розчинності*.

Розчин, в якому розчиненої речовини міститься більша кількість, ніж її може розчинятися за даних умов, називають *пересиченим*.

На розчинність речовин впливає температура. З підвищенням температури тверді речовини розчиняються краще, а гази, як правило, гірше. Рідини займають проміжне положення. Такі кристалічні речовини, розчинність яких з підвищенням температури зменшується, трапляються рідко. Зокрема, це стосується гіпсу  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Так, починаючи з 35 °С, з підвищенням температури розчинність гіпсу у воді зменшується.

На рис. 34 подано залежність розчинності деяких солей у воді від температури. Як видно з кривих розчинності, з підвищенням температури роз-

чинність більшості солей зростає. Розчинність хлориду натрію мало змінюється з температурою.

Розчинність твердих речовин практично не залежить від тиску.

Взаємна розчинність рідин з підвищенням температури збільшується доти, доки буде досягнута температура, за якої обидві рідини змішуються в будь-яких співвідношеннях. Це стосується рідин, для яких характерна обмежена розчинність (бензол з водою, діетиловий ефір з водою тощо). Температура, за якої обмежена взаємна розчинність рідин переходить у безмежну, називається *критичною*.

Взаємна розчинність рідин мало залежить від тиску і помітно зростає лише в разі дуже високих тисків.

На розчинність газів у воді значною мірою впливає температура. Процес розчинення газів у воді екзотермічний, тобто з підвищенням температури розчинність газів зменшується. Трапляються випадки, коли розчинення газів в органічних розчинниках супроводжується поглинанням теплоти; в цьому разі з підвищенням температури розчинність газів зростає.

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*. Закон Генрі математично можна записати так:

$$c = kp,$$

де  $c$  — масова концентрація газу в насиченому розчині;  $p$  — парціальний тиск;  $k$  — коефіцієнт пропорційності (константа Генрі).

Зрозуміло, що об'єм газу, який розчиняється за сталої температури в певному об'ємі рідини, не залежить від його парціального тиску. Цей наслідок, що випливає з закону Генрі, пояснюється співвідношенням між тиском і об'ємом газу згідно з законом Бойля—Маріотта.

Основним параметром стану розчину крім температури і тиску є його склад. Склад розчину можна кількісно виразити кількома способами. Згідно з рекомендацією ІЮПАК, *концентрацією розчиненої речовини (не розчину!)* назива-

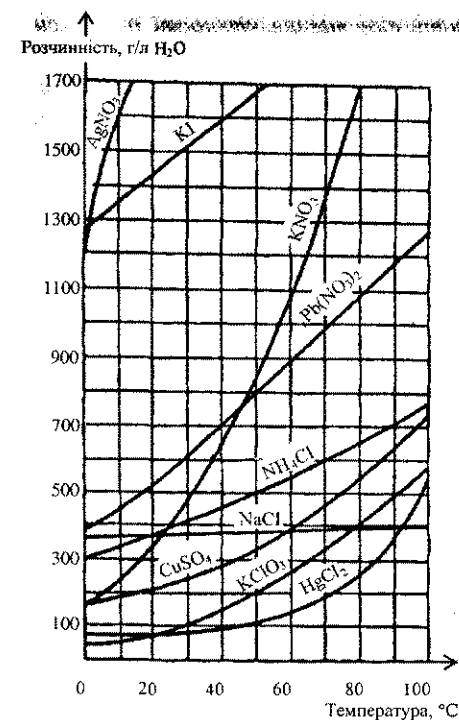


Рис. 34. Залежність розчинності деяких солей у воді від температури

ють відношення кількості або маси розчиненої речовини до об'єму розчину; концентрацію виражають у молях на літр або у грамах на літр.

**Концентрація** — це відношення неоднотипних величин. Відношення однотипних величин, наприклад відношення маси розчиненої речовини до маси розчину, називається *часткою*.

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

**Масова частка** — це відношення маси розчиненої речовини до маси розчину. Масову частку виражають у частках одиниці або у відсотках (0,5 або 50 %) і позначають літерою  $\omega$  (омега).

**Молярна концентрація** — це відношення кількості розчиненої речовини до об'єму розчину. **Молярність** виражають у молях на літр і позначають літерою  $M$ .

**Молярна концентрація еквівалента** — це відношення еквівалентної кількості розчиненої речовини до об'єму розчину. Молярну концентрацію еквівалента виражають у молях на літр і позначають літерою «н», а в формулах для обчислення —  $c_{ек}$ .

Кількісний склад розчину можна виражати через *моляльність* — число молів розчиненої речовини, що міститься в 1000 г розчинника.

Іноді (на виробництві) склад розчину виражають через його густину. Для розчину кожної речовини, що має певну густину, характерний певний вміст цієї речовини. Густину розчину наближено визначають спеціальним приладом — ареометром. Знаючи густину розчину, за спеціальними таблицями можна встановити масову частку розчиненої речовини у відсотках.

Склад розчину можна також виражати титром. **Титром** називають кількість грамів розчиненої речовини, що міститься в 1 мл розчину. Якщо в 1 л сульфатної кислоти з концентрацією  $1_n$  міститься 49,04 г  $H_2SO_4$ , то титр цього розчину становитиме

$$T_{H_2SO_4} = \frac{49,04}{1000} = 0,04904 \text{ г/мл.}$$

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

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

Основна перевага цих (0,1 $_n$ , 0,01 $_n$  і т. д.) розчинів полягає в тому, що розчини однакової концентрації реагують між собою в однакових об'ємних співвідношеннях. Так, для нейтралізації 1 л 1 $_n$  розчину хлоридної кислоти потрібно точно 1 л 1 $_n$  розчину гідроксиду натрію, оскільки кожен із цих розчинів містить по одному еквіваленту речовини в 1 л.

Зрозуміло, що чим концентрованіший розчин ми маємо, тим у меншому об'ємі його міститиметься така сама кількість розчиненої речовини, як і в певному об'ємі більш розбавленого розчину. Отже, між об'ємом розчину і його молярною концентрацією еквівалента існує обернено пропорційна залежність:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{c_{ек_1}}{c_{ек_2}}, \text{ або } V_1 c_{ек_1} = V_2 c_{ек_2}.$$

За цією залежністю можна не тільки обчислювати об'єми розчинів, потрібні для проведення реакцій, а й за об'ємами розчинів, що беруть участь у реакції, знаходити їхні концентрації.

### § 8.3. ВЛАСТИВОСТІ РОЗБАВЛЕНИХ РОЗЧИНІВ НЕЕЛЕКТРОЛІТІВ

Властивості розчину завжди відрізняються від властивостей кожного з його компонентів. Ця зміна властивостей зумовлена, з одного боку, характером взаємодії між компонентами, а з другого — зменшенням концентрації молекул кожної з речовин під час розподілу в ній молекул іншої речовини.

Вплив цих чинників зростає із збільшенням концентрації розчину; врахувати їх кількісно дуже важко. Тому цікавішими для вивчення є розбавлені розчини, під час утворення яких  $\Delta H \approx 0$  і  $\Delta V \approx 0$ . В таких розчинах частинки розчиненої речовини перебувають на великій відстані одна від одної і їхнім взаємним впливом можна знехтувати.

Розбавлені розчини наближаються до ідеальних. Їхні властивості описують простішими рівняннями, ніж властивості концентрованих розчинів.

Розглянемо деякі властивості розбавлених розчинів: тиск пари над розчинами, температури замерзання і кипіння розчинів та осмотичний тиск у розчині.

**Тиск пари над розчином.** Внаслідок випаровування над рідиною утворюється пара, тиск якої можна виміряти за допомогою манометра. Одночасно з ендотермічним процесом випаровування відбувається зворотний екзотермічний процес конденсації. За певних умов між цими процесами встановлюється рівновага ( $\Delta G = 0$ ). Рівноважний стан системи рідина — пара за певної температури характеризується тиском насиченої пари.

Під час розчинення в рідині будь-якої нелеткої речовини тиск насиченої пари над цією рідиною знижується. Це можна пояснити тим, що концентрація розчинника в разі утворення розчину зменшується, внаслідок чого рівновага системи рідина — пара порушується. Згідно з принципом ле Шательє, починається процес, спрямований на зменшення зовнішнього впливу (введення нелеткої речовини), тобто відбувається процес конденсації, а це й призводить до зниження тиску пари. Отже, тиск пари розчинника над розчином  $p_1$  мен-

ший, ніж над чистим розчинником  $p_0$ . Різницю між цими величинами називають зниженням тиску пари над розчином.

Відношення величини зниження тиску пари над розчином до тиску насиченої пари над розчинником називають відносним зниженням тиску пари над розчином:

$$\frac{p_0 - p_1}{p_0} = \frac{\Delta p}{p_0}$$

Зниження тиску пари над розчином буде тим більшим, чим більше в розчин внесено нелеткої речовини.

Залежність зниження тиску пари нелетких розчинів над розчинами від їхніх концентрацій вивчав французький фізик Ф. Рауль (1887 р.). Він відкрив закон, який часто називають **законом Рауля**: *відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини*. Позначивши мольну частку розчинника  $N_1$ , а мольну частку розчиненої речовини  $N_2$ , закон Рауля можна виразити рівнянням

$$\frac{p_0 - p_1}{p_0} = N_2.$$

Очевидно, що тиск насиченої пари розчинника над розчином пропорційний мольній частці розчинника  $N_1$ :

$$p_1 = k_1 N_1.$$

Для дуже розбавленого розчину можна вважати, що  $N_1 = 1$ , тобто, що розчиненої речовини у ньому майже немає. В цьому разі  $p_0 = p_1$ , а  $k_1 = p_1$ , тому можна записати, що  $p_1 = p_0 N_1$ .

Отже, *тиск насиченої пари над розчином дорівнює добутку його тиску над чистим розчинником на мольну частку розчинника* — це другий варіант формулювання закону Рауля.

Вимірявши величину зниження тиску пари над розчином з відомою концентрацією, можна обчислити молекулярну масу розчиненої речовини:

$$\Delta p = p_0 \frac{m}{N}, \text{ звідки } M = \frac{p_0 m}{\Delta p N}.$$

де  $m$  — маса розчиненої речовини, г;  $N$  — число молів розчинника (дорівнює відношенню маси розчинника  $m_1$  до його молярної маси  $M_1$ , тобто  $N = m_1/M_1$ ).

**Температури замерзання і кипіння розчинів** прямо пропорційно залежать від тиску насиченої пари розчинника над розчином нелеткої речовини.

*Температурою замерзання* рідини є температура, за якої тиск насиченої пари цієї рідини над її рідкою фазою стає таким, що дорівнює тиску пари над її твердою фазою. *Температура кипіння* рідини — це температура, за якої тиск її насиченої пари стає таким, що дорівнює зовнішньому тиску. Напри-

клад, вода за нормального атмосферного тиску (101,3 кПа) замерзає при  $0^\circ\text{C}$  і кипить при  $+100^\circ\text{C}$ .

Якщо тиск пари розчинника внаслідок розчинення в ньому речовини знизився, то для встановлення рівноваги в системі рідина — пара потрібно підвищити температуру розчину. З підвищенням температури тиск насиченої пари досягне початкового рівня (наприклад, зрівняється з атмосферним). Отже, температура кипіння розчину вища, ніж температура кипіння чистого розчинника.

Температура замерзання розчину відповідає моменту виділення з нього першого кристала твердої фази (кристалізація розчинника). Внаслідок кристалізації розчинника концентрація розчину зростає. Зростання концентрації розчину, в свою чергу, спричинює ще більше зниження температури замерзання (підвищення температури кипіння). Отже, розчин замерзає і кипить не за певної температури, а в деякому інтервалі температур. Температури початку кристалізації і початку кипіння розчину називають відповідно його температурою замерзання і температурою кипіння.

Залежність підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчину подано на діаграмі стану (рис. 35). З діаграми видно, що для визначення температури замерзання розчину слід продовжити криву  $bb_1$ , що відображає зміну пружності пари над розчином порівняно з пружністю пари над водою (крива  $aa_1$ ), до перетину з кривою пружності пари над льодом  $ac$ . Отже, температура замерзання розчину нижча, ніж температура замерзання води ( $T_3 < T_0$ ).

Для визначення температури кипіння розчину криву  $bb_1$  слід продовжити до перетину з прямою  $pb_1$ , яка на осі ординат відтинає відрізок, що відповідає тиску 101,3 кПа. Температура кипіння розчину вища, ніж температура кипіння води ( $T_2 > T_1$ ).

Різниця між температурами кипіння розчину  $T'_{\text{кип}}$  і розчинника  $T''_{\text{кип}}$  називається підвищенням температури кипіння розчину:

$$\Delta T_{\text{кип}} = T'_{\text{кип}} - T''_{\text{кип}}.$$

Різниця між температурами замерзання розчинника  $T''_{\text{зам}}$  і розчину  $T'_{\text{зам}}$  називається зниженням температури замерзання розчину:

$$\Delta T_{\text{зам}} = T''_{\text{зам}} - T'_{\text{зам}}.$$

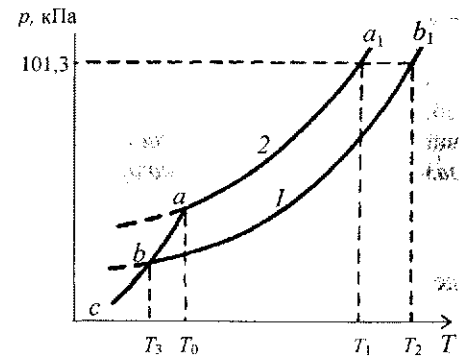


Рис. 35. Зміна пружності водяної пари: 1 — розчин; 2 — вода

Досліджуючи температури кипіння та температури замерзання розбавлених розчинів залежно від їхньої концентрації, Ф. Рауль виявив, що еквімолярні кількості різних речовин, розчинених в одній і тій самій кількості даного розчинника, знижують температуру замерзання і підвищують температуру кипіння розчинів на одне й те саме число градусів. Свої висновки він сформулював у вигляді закону: *підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчину прямо пропорційні молярній концентрації розчину:*

$$\Delta T_{\text{кип}} = Et; \quad \Delta T_{\text{зам}} = Kt,$$

де  $t$  — молярність розчину;  $E$  і  $K$  — відповідно ебуліоскопічна і криоскопічна сталі (табл. 7), що не залежать від природи розчиненої речовини, а залежать тільки від природи розчинника.

Таблиця 7. Ебуліоскопічні  $E$  та криоскопічні  $K$  сталі деяких розчинників

Розчинник	$E, ^\circ\text{C}$	$K, ^\circ\text{C}$
Вода	0,516	1,86
Бензол	2,57	5,12
Ацетатна кислота	3,1	3,9
Нітробензол	5,27	6,9
Хлороформ	3,88	4,90
Діетиловий етер	2,12	—

Вимірявши зниження температури замерзання або підвищення температури кипіння розчину та знаючи криоскопічну й ебуліоскопічну сталі розчинника, за молярною концентрацією розчиненої речовини можна обчислити її молекулярну масу:

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \frac{g}{M} \cdot \frac{1000}{G}, \quad \text{звідки} \quad M = \frac{Eg \cdot 1000}{G \Delta T_{\text{кип}}},$$

де  $g$  — маса речовини, г;  $G$  — маса розчинника, г;  $M$  — молекулярна маса речовини.

Методи визначення молекулярної маси розчиненої речовини за зниженням температури замерзання або підвищенням температури кипіння її розчину називаються відповідно *криоскопічним* і *ебуліоскопічним* і широко використовуються в хімії.

**Осмотичний тиск у розчині.** Якщо в колбу з водою внести розчинну речовину, то молекули цієї речовини будуть спричинювати тиск на стінки колби. Цей тиск можна виявити за допомогою напівпроникних перетинки. Напівпроникні перетинки мають здатність пропускати тільки молекули розчинника і затримувати частинки розчиненої речовини. Напівпроникними

перетинками можуть бути плівки рослинного і тваринного походження, штучні полімерні плівки. Таку перетинку можна виготовити з неглазуваної глини, розміри пор якої зменшені у зв'язку з наявністю осаду погано розчинної солі  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Явище проникнення молекул розчинника в розчин крізь напівпроникну перетинку називається *осмосом*.

На рис. 36 подано схему найпростішого осмометра — приладу, за допомогою якого можна спостерігати явище осмосу. У посудину 1 з чистим розчинником занурюють скляну посудину 2 з розчином цукру. Дном посудини 2 служить напівпроникна перетинка. Система, що утворилась, нерівноважна, оскільки в розчиннику  $N_1 = 1$ , а в розчині  $N_1 < 1$ . Внаслідок цього в ній починається самочинний процес вирівнювання концентрацій. Молекули розчинника переходять у посудину 2 з розчином цукру. Внаслідок осмосу об'єм рідини в посудині 2 збільшиться, і розчин почне підійматись. Щоб припинити осмос, потрібно ззовні до розчину прикласти тиск. Цей тиск викличе зворотний процес — вихід молекул розчинника з розчину. Тиск, який слід прикласти до розчину, щоб осмос припинився, називається *осмотичним тиском*.

Явище осмосу й осмотичний тиск досліджував голландський вчений Я. Г. Вант-Гофф. Він встановив, що осмотичний тиск не залежить від природи компонентів, що містяться в розчині, і збільшується пропорційно концентрації розчиненої речовини  $c$  і абсолютній температурі  $T$ . Коефіцієнт пропорційності  $R$  — це універсальна газова стала, отже,

$$p_{\text{осм}} = cRT,$$

де  $p_{\text{осм}}$  — осмотичний тиск розчину, кПа;  $c$  — молярна концентрація розчину, моль/л;  $R$  — універсальна газова стала, що дорівнює 8,314 Дж/(моль · К);  $T$  — абсолютна температура, К.

Це рівняння виражає *закон осмотичного тиску Вант-Гоффа: осмотичний тиск розчину прямо пропорційний його концентрації та температурі*.

Молярність розчину  $c$  — це відношення числа молів розчиненої речовини  $v$  до об'єму розчину  $V$ :

$$c = v/V.$$

Число молів розчиненої речовини  $v$  дорівнює масі цієї речовини  $m$ , поділеній на її молярну масу  $M$ . Підставивши значення  $c = m/MV$  у рівняння Вант-Гоффа, знайдемо:

$$p_{\text{осм}} V = \frac{m}{M} RT.$$

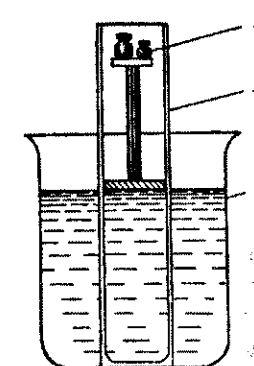


Рис. 36. Прилад для спостереження явища осмосу

Оскільки наведене рівняння за формою збігається з рівнянням стану ідеального газу, це привело Я. Г. Вант-Гоффа до такого висновку: осмотичний тиск розчину дорівнює такому газовому тиску, який мала б розчинена речовина в тому разі, коли б була переведена в газовий стан і займала такий самий об'єм, як розчин. Вимірявши осмотичний тиск розчину, за кількістю  $m$  речовини, що міститься в 1 л розчину за певної температури  $T$ , можна обчислити молярну масу (і відносну молекулярну масу) розчиненої речовини.

Осмо́с відіграє велику роль у житті рослин і тварин. Саме завдяки осмотичному тиску вода підіймається по капілярах у стеблах рослин на значну висоту. Це підтверджується таким дослідом. Якщо зрізану рослину, що почала в'янути, помістити у воду, то розпочнеться осмос, оболонки рослинних клітин напружаться і рослина набуде попереднього вигляду. Причиною того, що на солонцюватих ґрунтах не всі рослини можуть проростати, є явище *оберненого осмосу*, тобто виведення води з рослин у ґрунт.

У техніці використовують обернений осмос для очищення стічних вод, опріснення морської води тощо.

#### § 8.4. КОЛОЇДНІ СИСТЕМИ

Систему, утворену з часточок подрібненої речовини, називають *дисперсною*. Існують системи, в яких подрібнені (дисперговані) речовини і середовище, в якому вони містяться, утворюють гетерогенну суміш. Дисперговані речовини таких систем називають *дисперсною фазою*, а середовище, в якому вони містяться, — *дисперсійним середовищем*. На властивості рідких дисперсних систем впливає ступінь подрібненості (дисперсності) дисперсної фази. Залежно від розмірів часточок дисперсної фази розрізняють: 1) істинні розчини; 2) колоїдні розчини; 3) грубодисперсні системи.

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

Колоїдні системи характеризуються розміром часточок дисперсної фази в межах від 1 до 100 нм. Такі системи іноді називають *золями*, а якщо дисперсна фаза перебуває в рідкому середовищі — *колоїдними розчинами*. Залежно від природи речовини середовища розрізняють гідрозолі, аерозолі тощо. З погляду термодинаміки колоїдні системи не рівноважні.

Залежно від міцності зв'язку часточок дисперсної фази з часточками середовища колоїдні системи поділяють на *ліофільні* (колоїдні часточки сильно

взаємодіють з середовищем) і *ліофобні* (часточки практично не взаємодіють із середовищем). Якщо середовищем є вода, ліофільні системи називають *гідрофільними*, а ліофобні — *гідрофобними*. До ліофобних колоїдних систем належать золі металів, сульфідів металів тощо, до ліофільних — золі білкових речовин, клеї, крохмаль, каучук і деякі інші.

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

Утворення колоїдної системи може відбуватися двома шляхами: 1) сполученням (агрегацією) окремих молекул, атомів або йонів; 2) диспергуванням часточок розчиненої речовини до досягнення ними розміру колоїдних. Колоїдні розчини можна добувати як хімічними, так і фізичними методами (проведенням окисно-відновних реакцій, гідролізом, механічним та електричним подрібненням тощо). Для досягнення колоїдного стану системи потрібно не тільки добитися певного ступеня подрібненості речовини, а й забезпечити відповідні умови для збереження цього ступеня подрібненості за допомогою стабілізатора. Стабілізаторами можуть бути електроліти, дисперсійне середовище та інші чинники.

Колоїдні часточки перебувають у безперервному броунівському русі, що забезпечує рівномірність їх розподілу в об'ємі колоїдного розчину.

Для вивчення колоїдних систем велике значення мають явища електрофорезу та електроосмосу. Суть *електрофорезу* полягає в тому, що під час пропускання постійного електричного струму між електродами, зануреними в колоїдний розчин, колоїдні часточки переміщуються до одного з електродів — катода або анода. *Електроосмос* — це явище протікання рідини через капілярні системи під дією різниці потенціалів електричного поля. Ці явища були відкриті у 1809 р. професором Московського університету Ф. Ф. Рейссом.

Дослідженням електрофорезу та інших електрокінетичних явищ підтверджена однойменність зарядів часточок дисперсної фази. Цей знак залежить від природи дисперсної фази і дисперсійного середовища. Електричний заряд колоїдних часточок виникає внаслідок адсорбції ними з розчину позитивно або негативно заряджених йонів. Навколо часточок утворюється подвійний електричний шар, внутрішньою оболонкою якого є адсорбовані часточкою йони, а зовнішньою — йони з протилежним зарядом, які є у розчині. Електростатичне відштовхування часточок, заряджених однойменно, заважає часточкам злипатися й випадати з розчину у вигляді осаду.

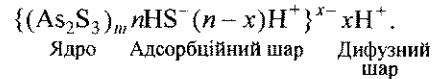
Знаючи електричні властивості колоїдних систем, можна скласти схему будови часточок ліофобного колоїду. В центрі колоїдної часточки розміщене

ядро, яке складається з міцно сполучених між собою молекул або йонів речовини дисперсної фази. Поверхня ядра вкрита *адсорбційним шаром*, який складається з адсорбованих йонів з надлишком зарядів одного знака. Ядро разом з адсорбційним шаром називають *гранулою*. Навколо гранули в дисперсійному середовищі можна виділити дифузійний шар, в якому розміщуються гідратовані протиіони відносно йонів адсорбційного шару. Гранулу, оточену дифузійним шаром, називають *міцелою*.

До складу адсорбційної частини подвійного електричного шару входять потенціалвизначальні йони і деяка частина протиіонів. Решта протиіонів утворюють дифузну частину подвійного електричного шару. Швидкість переміщення дисперсної фази в постійному електричному полі визначається величиною електрокінетичного потенціалу на поверхні зміщення, який називається *дзета-потенціалом* ( $\xi$ -потенціалом). Вважають, що знак заряду потенціалу збігається із знаком заряду твердої поверхні.

Незважаючи на незначну величину дзета-потенціалу (0,001—0,10 В), він відіграє істотну роль у стійкості колоїдних розчинів.

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



Для цієї системи потенціалвизначальними є йони  $HS^-$ , протиіонами —  $H^+$ .

Ліофобні колоїдні системи виявляють тенденцію до взаємодії часточок з утворенням складніших агрегатів<sup>1</sup>. Процес збільшення розмірів часточок дисперсної фази золю називається *коагуляцією*. Коагуляція може відбуватися під впливом різних чинників: введення електролітів, неелектролітів, зниження температури, кип'ятіння, дія сонячного проміння, перемішування тощо. Якщо під час коагуляції розмір часточок, які утворюються, перебільшує граничний розмір колоїдних міцел, то колоїдна система руйнується і замість неї виникає грубодисперсна система. Особливо чутливі колоїдні системи до коагуляції під дією електролітів. Коагуляція зумовлює поступове осідання часточок і виділення їх із розчину у вигляді осаду. Цей процес називається *седиментацією*.

Ліофільні колоїдні системи відзначаються великою стійкістю завдяки наявності сольватної оболонки міцел, яка заважає їм злипатися. Коагуляція ліофільних золів може відбуватися тільки у разі введення великої кількості електроліту. Йони електроліту віднімають частину молекул розчинника від часточок ліофільного золю. Часточки сполучаються між собою й утворюють

тверду нерозчинну речовину — *гель*. Гелі можуть переходити знову в золь. Зворотний процес переходу гелю в золь називається *пептизацією*. Прикладом ліофільного золю є золь силікатної кислоти. Молекули сполучаються між собою у великі агрегати, які сольватуються молекулами води і залишаються у колоїдному розчині.

Здатність до утворення ліофільних колоїдних систем характерна для станатної кислоти, желатину, крохмалю тощо. Часточки ліофільного золю, хоч і мають сольватну оболонку, адсорбують на своїй поверхні йони електроліту, які є в розчині, і несуть електричний заряд, що також зумовлює високу стійкість ліофільних золів.

Ліофобні золі менш стійкі порівняно з ліофільними. Негативно заряджені часточки ліофобних золів у разі додавання електролітів коагулюють тим краще, чим більша величина заряду катіонів електроліту. Для коагуляції позитивно заряджених часточок золів доцільніше брати електроліти, що утворюють високозаряджені аніони.

Існують загальні правила коагуляції колоїдних систем.

1. Всі електроліти, взяті в певних концентраціях, здатні спричинювати коагуляцію колоїдних систем.

2. Для коагуляції потрібна певна кількість електроліту, що називається «порогом коагуляції».

3. Коагуляція починається поблизу ізоелектричного стану (дзета-потенціал змінюється від максимального значення на поверхні твердої фази до нуля в адсорбційному шарі).

4. Коагулюючим є йон, що має протилежний знак відносно знака заряду колоїдної часточки.

5. Коагулююча дія йонів зростає із зростанням їхніх зарядів.

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

Колоїдні розчини мають дуже велике практичне значення. Знаючи об'єкти, процеси, а також закони колоїдної хімії, біолог, лікар, інженер, хімік можуть регулювати їх і спрямовувати в потрібному напрямку.

Явище коагуляції колоїдних розчинів поширене у природі і часто є предметом досліджень у біології, техніці та промисловості. Внаслідок процесів коагуляції, що відбуваються під дією електролітів морської води, випадають маси осадів із річкової води в гирлах річок, що впадають у море. Аналогічний процес застосовується в техніці водоочищення: часточки осаду гідроксиду алюмінію, що коагулює (до води додають суміш солі алюмінію і лугу), захоплюють часточки домішок, і вода освітлюється.

У біології складні процеси коагуляції білків мають винятково велике значення для розкриття механізмів імунітету, розробки методів переливання крові, вивчення несумісності тканин і органів тощо.

<sup>1</sup> Здатність дисперсних систем зберігати властивий їм ступінь дисперсності називається *агрегативною стійкістю*.

Грубодисперсними системами називаються системи, в яких містяться часточки дисперсної фази за розмірами більші ніж 100 нм. Ці часточки перебувають у рідині в завислому стані. До грубодисперсних систем належать суспензії й емульсії. Суспензії — це системи, до складу яких входять часточки твердої речовини, завислі у рідині. Емульсії — це системи, в яких часточки однієї рідини зависають у середовищі іншої рідини. Прикладом емульсії може бути молоко.

### Запитання для самоконтролю

1. Чому вода є регулятором температури на Землі?
2. Перелічіть способи вираження складу розчинів.
3. Охарактеризуйте криоскопічний та ебуліоскопічний методи визначення молекулярних мас розчинених речовин.
4. Що таке обернений осмос і де з цим явищем можна зіткнутися у природі?

## Розділ 9

### РОЗЧИНИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

#### § 9.1. ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ. СТУПІНЬ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

У 1887 р. Я. Г. Вант-Гофф, експериментально визначаючи осмотичний тиск, температури кипіння і замерзання розчинів кислот, солей і основ, виявив, що всі виміряні ним величини є значно більшими, ніж обчислені за відповідними рівняннями. Я. Г. Вант-Гофф не міг пояснити причину цих відхилень, але для того, щоб відповідні рівняння залишались придатними для обчислення  $P_{осм}$ ,  $\Delta t_{кип}$ ,  $\Delta t_{зам}$  розчинів солей, кислот і основ, він ввів у них поправковий коефіцієнт  $i$ , який було названо *ізотонічним коефіцієнтом*. Після цього рівняння для розрахунку осмотичного тиску і рівняння законів Рауля для розбавлених розчинів усіх речовин, у тім числі розчинів солей, кислот і основ, набули такого вигляду:

$$P_{осм} = icR^0;$$

$$\Delta t_{кип} = iEm; \quad \Delta t_{зам} = iKm;$$

$$\frac{P_0 - P_1}{P_0} = iN_2.$$

Для розчинів солей, кислот і основ  $i > 1$ . Фізичний зміст ізотонічного коефіцієнта  $i$  Я. Г. Вант-Гофф пояснити не зміг, проте він виявив, що значення цього коефіцієнта залежить від природи розчину та його концентрації.

Шведський фізикохімік С. Арреніус помітив, що ті солі, кислоти, основи, для яких  $i > 1$ , утворюють розчини, які проводять електричний струм. Він також встановив, що подібно до зміни еквівалентної електропровідності для розчинів цих речовин коефіцієнт  $i$  збільшується з розбавленням розчину.

Речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм, називаються *електролітами*.

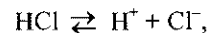
Оскільки електричний струм можуть переносити лише електрично заряджені частинки — позитивні (катіони) або негативні (аніони), то в розчинах електролітів перебувають йони, утворені внаслідок дисоціації молекул відповідного електроліту.

Висновку про виникнення йонів у водних розчинах електролітів ще на початку XIX ст. дійшли литовський хімік Х. Гротгус та в 1880 р. М. М. Каяндер, викладач Київського університету. Остаточну теорію електролітичної дисоціації розробили шведський фізикохімік С. Арреніус та німецький вчений В. Оствальд (1887—1888 рр.). В основу цієї теорії було покладено припущення, що молекули електролітів дисоціюють, тобто розпадаються на йони — позитивно і негативно заряджені частинки.

Багато доповнень і змін до початкового варіанта теорії С. Арреніуса вніс Д. І. Менделєєв, створивши хімічну теорію розчинів, основна ідея якої полягала в тому, що під час розчинення відбувається хімічна взаємодія між розчинюваною речовиною і розчинником. Велика заслуга у розвитку теорії електролітичної дисоціації належить одному з організаторів Академії наук України В. О. Кістяківському та відомому російському вченому І. О. Каблукову, які вперше пояснили механізм дисоціації електролітів у розчині, застосувавши хімічну теорію розчинів.

Вивчення поведінки електролітів у водних розчинах дало змогу зробити висновок, що до розчинення речовини йони її молекул не виявляють своїх індивідуальних властивостей, а виявляють їх лише після розчинення речовини. Причину такої поведінки йонів речовини можна пояснити впливом на них молекул води. Молекули води полярні. Кожен йон електроліту притягує до себе дипольні молекули води тим боком, який має заряд протилежного знака. Молекули води оточують кожен йон електроліту, що призводить до їх взаємного віддалення; зв'язок між ними при цьому настільки послаблюється, що вони починають вести себе як самостійні частинки. Отже, *електролітична дисоціація — це розщеплення молекул електроліту на йони під впливом молекул полярного розчинника*. Внаслідок дисоціації утворюються власне не йони, а комплекси йонів з молекулами розчинника (гідрати йонів). Наприклад, йон Гідрогену завжди в розчині сполучається з однією молекулою води,

утворюючи йон гідроксонію  $\text{H}_2\text{O}^+$ . Проте в рівняннях реакцій дисоціації для спрощення пишуть здебільшого формули простих йонів. Одночасно з йонізацією йде процес моляризації:



тобто процес дисоціації є оборотним.

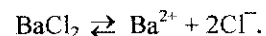
Електроліти різною мірою дисоціюють на йони. Кількісною характеристикою повноти перебігу електролітичної дисоціації є *ступінь дисоціації  $\alpha$* , який дорівнює відношенню числа молекул електроліту, що розщепились у розчині на йони, до загального числа молекул у розчині. Ступінь дисоціації виражається дробовим числом або у відсотках і змінюється від 0 до 1 (0 ... 100 %). Величина ступеня дисоціації залежить від природи розчиненої речовини, розчинника, в якому розчинено електроліт, від температури та концентрації розчину.

За величиною ступеня дисоціації електроліти поділяють на сильні та слабкі. Сильними є електроліти, ступінь дисоціації яких у 0,1 н водному розчині перевищує 30 %, слабкими — ступінь дисоціації яких у 0,1 н водному розчині менший за 3 %. До сильних електролітів належать майже всі солі, луги, деякі кислоти ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  тощо), до слабких — більшість основ, амфотерні гідроксиди, деякі кислоти ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  тощо).

З розбавлянням розчинів електролітів ступінь їх дисоціації зростає. Розчини сильних електролітів з концентрацією меншою ніж 0,001 н майже повністю дисоціюють, тобто  $\alpha$  практично стає таким, що дорівнює 1. Досі ми розглядали дисоціацію тільки електролітів у водних розчинах. Проте крім води є й інші розчинники, наприклад формиатна кислота, спирт, ацетон, в яких електроліти також дисоціюють, хоч і значно меншою мірою. Такі розчинники називаються *йонізуючими*. Молекули їх, як і молекули води, полярні. Йонізуюча здатність різних розчинників підтверджується їхніми відносними діелектричними проникностями. *Діелектричною проникністю*  $\epsilon$  називається величина, що показує, у скільки разів сила взаємодії між двома зарядами у даному середовищі менша порівняно з силою їх взаємодії у вакуумі. Діелектрична проникність розчинника тісно пов'язана з полярністю його молекул ( $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 81$ ,  $\epsilon_{\text{HCOOH}} = 58$ ,  $\epsilon_{\text{CH}_3-\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{CH}_3} = 21$ ).

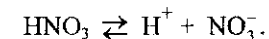
Молекули електролітів у неполярних і малополярних розчинниках (бензол, етер) не дисоціюють на йони.

Розглянемо детальніше процес дисоціації розчинів солей, кислот, основ. Солі — сильні електроліти, дисоціюють з утворенням катіонів металу та аніонів кислотного залишку:

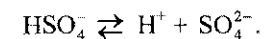
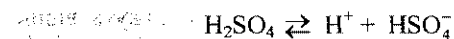


Недисоційованих молекул у таких розчинах майже немає. Як правило, солі дисоціюють тим краще, чим менші заряди йонів, що входять до їх складу.

Кислоти дисоціюють з утворенням катіонів Гідрогену та аніонів кислотного залишку. Отже, згідно з теорією електролітичної дисоціації, *кислоти — це електроліти, які дисоціюють у водному розчині з утворенням йонів Гідрогену*. Наявністю у розчині йонів Гідрогену зумовлені загальні властивості кислот. Процес дисоціації сильної кислоти можна записати рівнянням

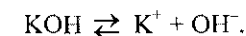


Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто, тобто з поступовим відщепленням йонів Гідрогену:

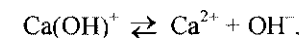


За першим ступенем дисоціація відбувається завжди повніше, ніж за другим.

Молекули основ у водних розчинах дисоціюють з утворенням катіонів металу і гідроксильних груп. Отже, згідно з теорією електролітичної дисоціації, *основи — це електроліти, які дисоціюють у водному розчині з утворенням гідроксид-іонів*:

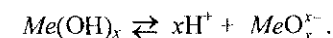
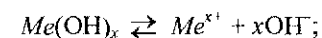


Багатоосновні основи, як і багатоосновні кислоти, дисоціюють ступінчасто:



Наявністю у розчинах основ гідроксид-іонів зумовлені загальні властивості основ.

Крім кислот і основ існують інші сполуки, здатні дисоціювати з утворенням катіонів Гідрогену і гідроксид-іонів. Такі сполуки називаються *амфотерними електролітами (амфолітами)*. До них належать, насамперед, амфотерні гідроксиди, більшість яких погано розчиняється у воді. Вони, як правило, погано дисоціюють і за кислотною, і за основною схемами. Записавши формулу амфотерного гідроксиду в загальному вигляді  $\text{Me(OH)}_x$ , процес дисоціації тієї кількості гідроксиду, що розчинилась, за основною та за кислотною схемами можна подати так:





Типовим амфолітом є вода. Амфотерні властивості виявляють також гідроксиди цинку  $Zn(OH)_2$ , берилію  $Be(OH)_2$ , алюмінію  $Al(OH)_3$ , плумбу-му(II)  $Pb(OH)_2$ , стануму(II)  $Sn(OH)_2$  тощо.

Явище амфотерності пояснюється тим, що у молекулах амфотерних електrolітів міцність зв'язку між атомами металу й Оксигену мало відрізняється від міцності зв'язку між атомами Оксигену і Гідрогену. Отже, дисоціація таких молекул можлива як за основною, так і за кислотною схемами.

Дисоціація кислих солей відбувається практично повністю за схемою

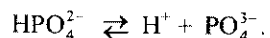


тобто кислі солі дисоціюють на катіон металу та аніон кислого кислотного залишку.

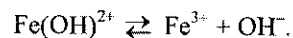
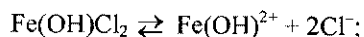
Від незначної кількості дигідрогенфосфат-іонів можуть відщеплюватись катіони Гідрогену:



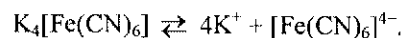
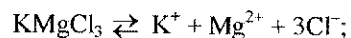
За третім ступенем дисоціація відбувається надзвичайно малою мірою:



Основні солі дисоціюють подібно до кислих. За першим ступенем сіль практично повністю розщеплюється на гідроксокатіони металу та аніони кислотного залишку. Гідроксокатіони незначною мірою здатні дисоціювати на катіони металу та гідроксильні групи:

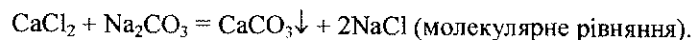


Подвійні та комплексні солі подібні за складом, але відрізняються за характером дисоціації. Молекули подвійних солей розщеплюються тільки на прості йони, а молекули комплексних утворюють хоча б один складний йон, здатний, у свою чергу, дисоціювати на прості йони тільки незначною мірою. Наприклад, такі солі, як  $KMgCl_3$  та  $K_4[Fe(CN)_6]$  поведуться в розчині як сильні електrolіти. Однак процеси їх дисоціації відбуваються по-різному:

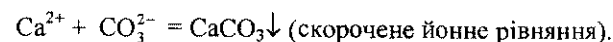


Реакція між електrolітами звичайно зводиться до взаємодії між йонами, яка відбувається тільки тоді, коли продуктом реакції є важкорозчинний осад, слабкий електrolіт або летка сполука.

Хімічні реакції, що відбуваються між електrolітами, можна зображувати молекулярними та йонними рівняннями, наприклад:

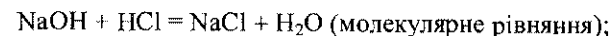


Після скорочення спільних йонів у лівій та правій частинах рівняння дістають скорочене йонне рівняння реакції:

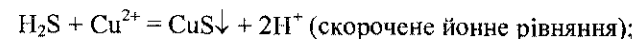
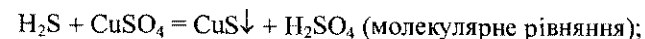


У йонних рівняннях реакцій формули важкорозчинних осадів і слабких електrolітів записують у молекулярній формі. Наприклад:

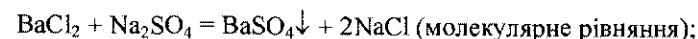
а) нейтралізація сильної кислоти лугом з утворенням слабого електrolіту:



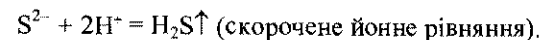
б) взаємодія слабого і сильного електrolітів з утворенням важкорозчинного осаду:



в) взаємодія двох сильних електrolітів з утворенням важкорозчинного осаду:



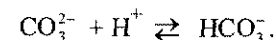
г) взаємодія двох сильних електrolітів з утворенням леткої сполуки:



Згідно з теорією електrolітичної дисоціації, загальні властивості кислот зумовлені наявністю в їхніх розчинах йонів Гідрогену, а загальні властивості основ — наявністю гідроксид-іонів. Однак теорію електrolітичної дисоціації не можна застосувати до всіх відомих хімічних реакцій, які відбуваються за участю кислот і основ. Так, кислоти й основи можуть реагувати між собою, не будучи дисоційованими на йони (наприклад, хлороводень з безводними лугами). Відомі також речовини, які виявляють властивості основ, хоча й не мають у своєму складі гідроксильних груп (взаємодія аміаку з хлороводнем).

Подібні взаємодії, а також реакції, що відбуваються у неводних середовищах, пояснює одна з найважливіших сучасних теорій кислот і основ — протонна теорія, запропонована в 1929 р. Й. Н. Бренстедом. Згідно з цією теорією, кислотою є всяка частинка (молекула, йон), здатна віддавати протон (донор протонів), а основою — частинка, здатна його приєднувати (акцептор протонів).

Наприклад, карбонат-іон, згідно з протонною теорією, є основою, оскільки у водному розчині легко відбувається реакція



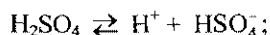
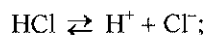
Будь-яку реакцію, що відбувається з відщепленням протона, згідно з протонною теорією, можна подати схемою



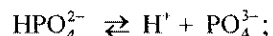
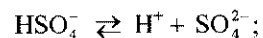
Основа і кислота, що беруть участь у такому процесі, називаються *спряженими*.

За протонною теорією всі кислоти можна поділити на три типи:

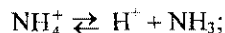
а) нейтральні кислоти, наприклад:



б) аніонні кислоти (негативно заряджені йони), наприклад:

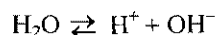


в) катіонні кислоти (позитивно заряджені йони), наприклад:

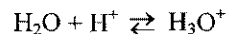


Аналогічна класифікація існує також і для основ: нейтральні ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$ ), аніонні ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), катіонні ( $\text{H}_2\text{N—NH}_3^+$ ).

Аніони багатоосновних кислот, а також вода і рідкий аміак є амфотерними речовинами. Наприклад, у процесі

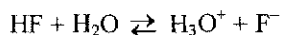
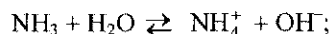


вода є кислотою, оскільки від її молекули відщеплюється протон, а в процесі



основою, оскільки до молекули води протон приєднується.

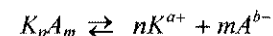
Згідно з протонною теорією, речовина може поводити себе як кислота або як основа залежно від того, з якою речовиною вона вступає в реакцію. Визначальним чинником у цьому разі є міцність зв'язку молекули речовини з протоном. Наприклад, у процесах



аміаком вода реагує як кислота, а з фтороводнем — як основа.

## § 9.2. РІВНОВАГА В РОЗЧИНАХ СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

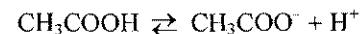
Відомо, що процес дисоціації є оборотним. Тому процеси дисоціації молекул розчинених речовин на йони описують за загальними законами рівноваги. Наприклад, для процесу



константу рівноваги можна записати рівнянням

$$K = \frac{[K^{a+}]^n [A^{b-}]^m}{[K_n A_m]}$$

Цю константу називають *константою йонізації*, або *константою дисоціації*. Для процесу дисоціації такого слабкого електроліту, як ацетатна кислота,



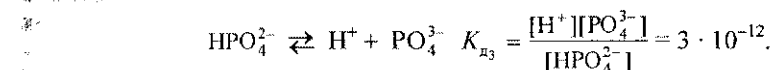
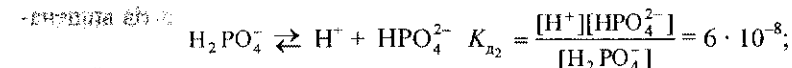
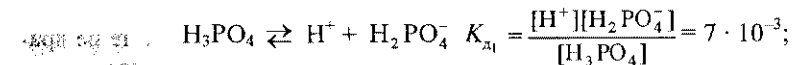
константа дисоціації матиме такий вигляд:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Зрозуміло, що чим більша величина константи дисоціації, тим більш дисоційованою буде дана сполука.

Величина  $K_d$  (як і будь-яка інша константа рівноваги) не залежить від концентрації електроліту, а залежить тільки від природи електроліту і розчинника та від температури. Тому константа дисоціації дає електроліту більш загальну характеристику, ніж ступінь дисоціації.

Якщо дисоціація відбувається ступінчасто, кожен ступінь характеризується своїм певним значенням константи, наприклад:



Сумарному процесу дисоціації



відповідає сумарна константа дисоціації  $K_d$ :

$$K_d = \frac{[\text{H}^+]^3 [\text{PO}_4^{3-}]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]}$$

Величини  $K_d$  і  $K_{d_1}, K_{d_2}, K_{d_3}$  зв'язані між собою співвідношенням

$$K_d = K_{d_1} K_{d_2} K_{d_3} \dots$$

У цьому разі справедлива нерівність:

$$K_{d_1} > K_{d_2} > K_{d_3} \dots$$

Якщо загальна концентрація електроліту становить  $c$ , а ступінь дисоціації  $\alpha$ , то концентрація недисоційованих молекул дорівнюватиме  $c - \alpha c$ , а концентрація катіонів і аніонів, що утворились під час дисоціації, —  $\alpha c$ . Тоді рівняння константи дисоціації, наприклад для ацетатної кислоти, матиме вигляд

$$K_d = \frac{(\alpha c)^2}{c - \alpha c} = \frac{\alpha^2 c^2}{c(1 - \alpha)}$$

або

$$K_d = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha}$$

Це рівняння є математичним виразом **закону розбавлення Оствальда**.

Для більшості слабких електролітів ступінь дисоціації не перевищує 1 %, тому вищенаведене рівняння можна спростити (порівняно з одиницею  $\alpha$  є дуже малою величиною):

$$K_d \approx \alpha^2 c, \text{ звідки } \alpha \approx \sqrt{K_d/c}$$

Це рівняння виражає залежність ступеня дисоціації слабого електроліту від концентрації: із збільшенням концентрації розчину електроліту ступінь його дисоціації зменшується, і, навпаки, розбавлення розчину приводить до підвищення ступеня дисоціації, оскільки розбавлення розчину не заважає дисоціації, а тільки утруднює зворотний процес — утворення молекул з іонів.

До розбавлених розчинів слабких електролітів і неелектролітів, де не враховується дія силових полів частинок, можна застосувати закон дії мас.

Проте навіть для дуже розбавлених розчинів сильних електролітів вищенаведене рівняння константи дисоціації застосувати не можна.

Особливості розчинів сильних електролітів зумовлені тим, що йони в розчині взаємодіють між собою завдяки наявності значних електростатичних сил, що діють між ними. Ця взаємодія посилюється із збільшенням концентрації розчину, тобто із зменшенням відстані між йонами електроліту. У цьому разі кожен йон у розчині утворює навколо себе оболонку з іонів протилежного заряду, так звану йонну атмосферу. Електростатична взаємодія йонів з їхніми йонними атмосферами впливає на термодинамічні та кінетичні властивості електроліту і нагадує пониження ступеня дисоціації.

Ефект цієї взаємодії залежить від величини радіуса йонної атмосфери та йонної сили розчину, яка визначається як половина суми добутків квадратів зарядів йонів на їх концентрацію:

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + c_3 z_3^2 + \dots + c_n z_n^2),$$

де  $c_1, c_2, c_3, \dots, c_n$  — концентрації, а  $z_1, z_2, z_3, \dots, z_n$  — заряди відповідних іонів.

Отже, всі властивості не дуже розбавленого розчину електроліту, що залежать від концентрації йонів, виявляються дещо слабкіше і вказують на зменшення ефективної концентрації електроліту. Тому для характеристики властивостей розчинів електролітів користуються поняттям не концентрації йонів, а їхньої активності. Це поняття було введено у 1907 р. американським вченим Дж. Льюїсом. **Активність йонів** — це величина, у разі підставлення якої замість концентрацій йонів у рівняння закону дії мас останнє стає справедливим за будь-яких концентрацій розчину електроліту. Іншими словами, активність йонів — це їхня ефективна, умовна концентрація. Активність йона пропорційна його фактичній концентрації:

$$a = fc,$$

де  $f$  — коефіцієнт активності.

Коефіцієнт активності  $f$  вносить поправку на взаємодію даного йона з навколишнім середовищем. Він здебільшого менший за 1 і тільки для дуже розбавлених розчинів  $f = 1$ , тобто  $a = c$ .

Коефіцієнти активності йонів визначаються за теорією сильних електролітів, створеною П. Дебаєм і Е. Хюккелем у 1923 р.

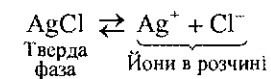
За П. Дебаєм і Е. Хюккелем, величина коефіцієнта активності йонів залежить від йонної сили розчину, яка є мірою інтенсивності електростатичної взаємодії між йонами. Знаючи йонну силу розчину, можна обчислити коефіцієнти активності окремих йонів за рівнянням

$$\lg f = -0,5z^2\sqrt{\mu},$$

де  $z$  — заряд йона;  $\mu$  — йонна сила розчину.

### § 9.3. ДОБУТОК РОЗЧИННОСТІ

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



Згідно з законом дії мас, константа рівноваги цієї реакції буде

$$K = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]}$$

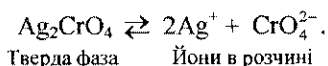
де  $[AgCl]$  — концентрація речовини в осаді, яка не залежить від абсолютної кількості твердої фази і є сталою величиною.

Оскільки  $[AgCl] = \text{const}$ , то

$$K[AgCl] = K', \text{ а значить і } [Ag^+][Cl^-] = K'.$$

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

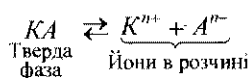
Якщо електроліт містить два або кілька однакових йонів, концентрації цих йонів у разі обчислення добутку розчинності електроліту слід піднести до відповідного степеня. Наприклад, насичений розчин хромату аргентуму характеризується такою рівновагою:



Добуток розчинності хромату аргентуму становитиме

$$\text{ДР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = [\text{Ag}^+]^2[\text{CrO}_4^{2-}].$$

Правило сталості добутку концентрацій наближене, оскільки рівновага між осадом і розчином характеризується складнішою залежністю. Розрахунки будуть ще менш точними, коли це правило застосувати до розчину, що містить велику кількість сторонніх йонів. В останньому випадку навколо кожного йона утворюється йонна атмосфера, рух йонів сповільнюється і зменшується число їх зіткнень між собою і з поверхнею осаду. У системі



внаслідок цього швидкість зворотної реакції утворення осаду зменшується, отже, розчинність осаду збільшується. Звідси можна зробити висновок, що сталою величиною є не добуток концентрацій йонів, а добуток їх активностей. Тому **правило добутку активностей** слід формулювати так: у насиченому розчині важкорозчинної сполуки добуток активностей йонів за сталих температури і тиску є сталою величиною. Математичний запис цієї залежності матиме такий вигляд:

$$a_K a_A = \text{ДА}.$$

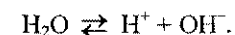
Величина ДА називається *добутком активності*; вона не залежить від концентрації сторонніх йонів у розчині (на відміну від ДР).

Враховуючи, що  $a = f \cdot c$ , зв'язок між добутком активності і добутком розчинності можна описати залежністю

$$\text{ДР} = \text{ДА} / f^2.$$

## § 9.4. ДИСОЦІАЦІЯ ВОДИ. ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК

Вода — дуже слабкий електроліт, який частково дисоціює на гідроксид-іони  $\text{OH}^-$  та йони Гідрогену  $\text{H}^+$ :



Застосувавши до рівняння дисоціації води закон дії мас, дістанемо

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

де  $K_{\text{дн}_2\text{O}}$  — константа дисоціації води;  $[\text{H}_2\text{O}]$  — концентрація недисоційованих молекул води, що перебувають у стані рівноваги з йонами Гідрогену і гідроксид-йонами.

Оскільки дисоційованих молекул води надзвичайно мало, порівняно із загальною кількістю молекул води, ними можна знехтувати. Отже, концентрацію недисоційованих молекул води можна вважати сталою величиною, яку легко обчислити. Для цього слід масу 1 л води поділити на її молярну масу:

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{1000 \text{ г/л}}{18 \text{ г/моль}} = 55,56 \text{ моль/л},$$

і тоді

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 \approx 10^{-14}; \quad I_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}.$$

Отже, добуток концентрацій йонів Гідрогену і гідроксид-йонів за сталої температури є сталою величиною. Ця величина  $I_{\text{H}_2\text{O}}$  називається *йонним добутком води*. За температури 22 °С  $I_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$ . Значення йонного добутку води змінюється із зміною температури, оскільки з підвищенням температури ступінь дисоціації води зростає. Так, за температури 100 °С йонний добуток води становить  $0,58 \cdot 10^{-12}$ .

У чистій воді концентрація йонів Гідрогену дорівнює концентрації гідроксид-йонів:

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{I_{\text{H}_2\text{O}}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}.$$

Якщо до води додати розчин якої-небудь кислоти, тобто ввести додаткову кількість йонів Гідрогену, то стан йонної рівноваги води порушиться. Збільшення концентрації йонів Гідрогену приведе до відповідного зменшення концентрації йонів Гідрогену.

ції гідроксид-іонів, а добуток концентрацій цих йонів залишиться сталою величиною. Так, в 0,001 M розчині хлоридної кислоти концентрація йонів Гідрогену дорівнює загальній концентрації кислоти ( $\alpha \rightarrow 1$ ), тобто  $[H^+] = 10^{-3}$  моль/л. Концентрацію гідроксид-іонів можна обчислити за рівнянням

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}, \text{ звідки}$$

$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

У розчинах лугів концентрація йонів Гідрогену значно менша, ніж концентрація гідроксид-іонів. У 0,001 M розчині їдкового натру ( $\alpha \rightarrow 1$ ) концентрація гідроксид-іонів  $[OH^-] = 10^{-3}$  моль/л, а концентрація йонів Гідрогену

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ моль/л.}$$

Отже, в нейтральному середовищі  $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$  моль/л, у кислому —  $[H^+] > [OH^-]$  (тобто становить  $10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}, \dots$  моль/л), у лужному  $[H^+] < [OH^-]$  (тобто  $[H^+] = 10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10}, \dots$  моль/л).

Значно зручніше оперувати не справжнім значенням концентрації йонів Гідрогену, яке виражається малим дробовим числом, а логарифмом цієї величини. Виразити концентрацію йонів Гідрогену за показником степеня, тобто як логарифм концентрації йонів Гідрогену, взятий з протилежним знаком, і позначити цю величину символом рН (так званий водневий показник) було запропоновано на початку ХХ ст. Математично це записується так:

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

Аналогічно концентрацію гідроксид-іонів також виражають за показником степеня їх концентрації — рОН:

$$pOH = -\lg[OH^-].$$

Водні розчини бувають кислі, нейтральні та лужні. В нейтральному водному розчині  $[H^+] = 10^{-7}$  моль/л,  $pH = -\lg 10^{-7} = 7$ , у кислому —  $[H^+] > 10^{-7}$  моль/л ( $10^{-6}, 10^{-5}, 10^{-4}$  тощо і відповідно рН дорівнює 6, 5, 4 і т. д.); у лужному розчині  $[H^+] < 10^{-7}$  моль/л ( $10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10}$  тощо, а рН відповідно дорівнює 8, 9, 10 і т. д.).

Практично рН розчинів найчастіше визначають за індикаторами. Індикаторний метод ґрунтується на тому, що різні індикатори змінюють своє забарвлення за різних значень рН: метилоранж за  $pH = 4,4$ , лакмус — за  $pH = 7$ , фенолфталеїн — за  $pH = 9$  тощо. Є індикатори, здатні змінювати своє забарвлення у разі послідовної зміни рН, наприклад *m*- і *n*-нітрофенол, які можна використати для визначення рН.

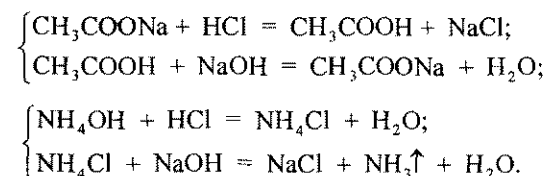
Водневий показник визначають також і потенціометричним методом. Цей метод ґрунтується на вимірюванні електродних потенціалів водневого, хінгідронного та скляного електродів, які перебувають у стані рівноваги з йонами Гідрогену. Для цього використовуються прилади, які називаються рН-метрами.

## § 9.5. БУФЕРНІ РОЗЧИНИ

У хімії, біології, медицині, у промисловому виробництві для перебігу тих або інших процесів часто потрібно забезпечувати сталість значень рН, в ході ж реакцій йони Гідрогену можуть зв'язуватись або виділятись. Щоб процес відбувся за сталого значення рН, у розчин вводять так звані буферні розчини, які здатні зв'язувати йони Гідрогену або гідроксид-іони і підтримувати рН розчину практично незмінним.

*Буферні розчини* — це суміші розчину слабкої кислоти (або слабкої основи) та її солі, наприклад, суміш ацетатної кислоти й ацетату натрію  $CH_3COOH + CH_3COONa$ , суміш гідроксиду і хлориду амонію  $NH_4OH + NH_4Cl$  тощо.

У разі додавання до буферних розчинів розчину сильної кислоти або сильної основи відбуваються такі реакції:



Отже, під дією на буферний розчин розчину сильної кислоти або сильної основи змінюється концентрація розчину слабкої кислоти або слабкої основи. Проте рН буферного розчину практично не змінюється. Це пояснюється тим, що слабка кислота або слабка основа взагалі мало дисоціює, а за наявності однойменних йонів її солі дисоціація відбувається ще меншою мірою. Тому рН буферного розчину під дією сильної основи або сильної кислоти практично залишається сталим.

Не змінюється рН буферного розчину й під час розбавлення, оскільки його рН залежить лише від співвідношення концентрації солі  $c_s$  та кислоти  $c_k$  і не залежить від ступеня розбавлення, що підтверджується формулою, за якою обчислюють рН буферного розчину:

$$pH = pK_k + \lg \frac{c_s}{c_k}.$$

За формулою

$$pOH = pK_o + \lg \frac{c_o}{c_s}$$

можна обчислити рОН буферного розчину, що складається з розчину слабкої основи та її солі.

Буферні розчини часто використовують у хімічній промисловості в якісному та кількісному аналізах, коли потрібно провести реакцію за певного значення рН.

У хімічному аналізі використовують також і інші буферні розчини, такі як суміш боратної кислоти і борату натрію, гідроген- і дигідрогенфосфатів калію, тартратної кислоти та її солі, цитратної кислоти та її солі тощо.

Кожен буферний розчин має певну буферну ємність. *Буферною ємністю* називається здатність буферного розчину зберігати сталою величину рН у разі додавання до нього розчинів кислот або лугів. Буферна ємність визначається кількістю еквівалентних мас кислоти (або лугу), яку слід додати, щоб величина рН 1 л буферного розчину змінилась на одиницю.

## § 9.6. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

*Взаємодія речовин з водою, яка приводить до сполучення складових частин речовини із складовими частинами води, називається гідролізом*<sup>1</sup>. Гідролізувати можуть хімічні сполуки різних класів: солі, вуглеводи, білки, етери, жири тощо.

У неорганічній хімії найчастіше доводиться стикатися з гідролізом солей, тобто з обміном йонів солі і води, внаслідок чого рівновага електролітичної дисоціації води порушується.

Гідроліз є результатом поляризаційної взаємодії йонів солі з їхніми гідратними оболонками.

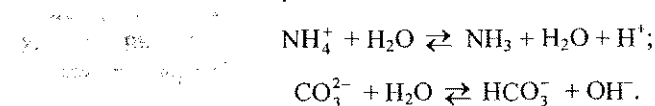
Катіони  $Kl^{m+}$  сполучаються у розчині з молекулами води донорно-акцепторними зв'язками; донорами електронів є атоми Оксигену, які мають по дві неподілені пари електронів, акцепторами — катіони, що мають вакантні валентні орбіталі. Чим більший заряд йона і чим менший його розмір, тим сильнішою буде його поляризаційна дія на молекули води.

Аніони  $An^{n-}$  сполучаються з молекулами води водневими зв'язками. Якщо аніон має малий радіус і значний заряд, він здатний відщепити протон від молекули води (у цьому разі водневий зв'язок стає ковалентним) і увійти до складу молекули кислоти (або аніона типу  $HS^-$ ,  $HCO_3^-$  тощо).

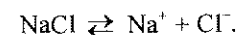
Залежно від сили поляризаційної дії  $Kl^{m+}$  і  $An^{n-}$  на молекули води результати будуть різними.

Міра поляризованості гідратованих молекул води залежить від напруги електричного поля, в якому вони розміщуються навколо йона. Енергія зв'язку катіонів високоактивних металів ( $Na^+$ ,  $K^+$  тощо) з йонами  $OH^-$  та аніонів

сильних кислот ( $NO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $I^-$  тощо) з йонами  $H^+$  менша, ніж енергія зв'язку йонів  $H^+$  і  $OH^-$  у молекулах води. Тому гідратація таких йонів солі обмежується тільки деформацією дипольних молекул води без розщеплення їх на йони  $H^+$  і  $OH^-$ . Катіони слабких основ ( $NH_4^+$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$  тощо) та аніони слабких кислот ( $CO_3^{2-}$ ,  $CN^-$ ,  $S^{2-}$  тощо), які утворюють розчинні солі, можуть розщеплювати гідратовані молекули води. У цьому разі відбувається хімічна реакція: катіони зв'язують йони  $OH^-$  води і виштовхують йони  $H^+$  у розчин, а аніони — навпаки. Наприклад:

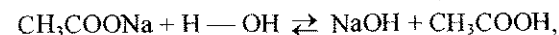


Взаємодія йонів солі і молекул води, внаслідок якої утворюється слабкий електроліт, називається *гідролізом солі*. Однак не всі солі піддаються гідролізу. Наприклад, солі, утворені сильними кислотами та сильними основами ( $NaCl$ ,  $KNO_3$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $Ba(ClO_4)_2$  тощо), під час розчинення у воді не гідролізують. Вони розпадаються на катіони сильної основи й аніони сильної кислоти, наприклад:

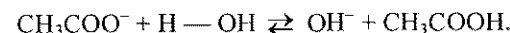
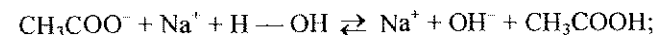


Йони, що утворюються, не споріднені з йонами Гідрогену або гідроксид-йонами. Під час розчинення таких солей у воді рН розчину не змінюється, реакція середовища залишається нейтральною.

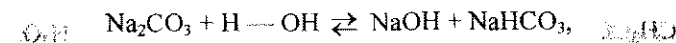
Солі, утворені слабкими кислотами і сильними основами, легко гідролізують, у результаті гідролізу утворюються вільні гідроксид-йони. Розчини таких солей мають слабколужну реакцію. За величиною рН можна судити про ступінь гідролізу. Під час гідролізу таких солей солі одноосновних кислот утворюють кислоти, а солі багатоосновних кислот утворюють кислі солі. Наприклад, гідроліз ацетату натрію відбувається за таким рівнянням:



або в йонному вигляді:

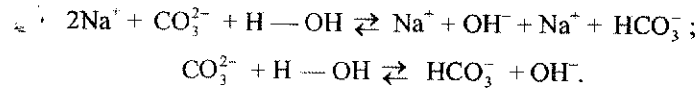


Отже, йони  $CH_3COO^-$  як йони слабкої кислоти взаємодіють з водою, відтягують від неї Гідроген і утворюють малодисоційовану ацетатну кислоту. У цьому разі концентрація вільних гідроксид-іонів зростає, що й зумовлює лужну реакцію розчину. Гідроліз карбонату натрію відбувається за рівнянням



<sup>1</sup> Гідроліз у перекладі означає «розкладання водою».

або в йонному вигляді:



Друга стадія гідролізу (до  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) відбувається значно меншою мірою.

Солі, утворені слабкими основами і сильними кислотами, гідролізують з утворенням основ (однокислотних) або основних солей. Наприклад, хлорид амонію гідролізує за рівнянням

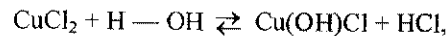


або в йонному вигляді:

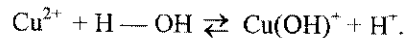
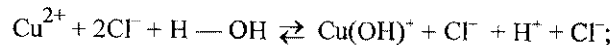


Причиною гідролізу є наявність у розчині катіонів слабкої основи, які мають велику спорідненість з гідроксид-іонами. Під час реакції утворюється слабка основа і вивільнюються йони Гідрогену, які й зумовлюють кислу реакцію розчину; рН розчину солі слабкої основи і сильної кислоти буде тим меншим, чим слабкіша основа і вища концентрація солі.

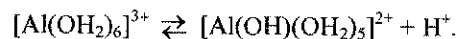
Гідроліз солей, до складу яких входять багатовалентні катіони, майже повністю припиняється на перших стадіях. У цьому разі утворюються основні солі, наприклад:



або в йонному вигляді:



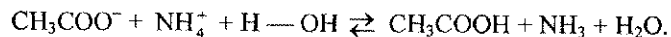
Як зазначалося раніше, гідроліз багатовалентних катіонів відбувається складніше:



Солі, утворені слабкими кислотами і слабкими основами, піддаються двосторонньому гідролізу: з водою реагують і катіони, і аніони солі. Реакція гідролізу, наприклад ацетату амонію, відбувається за рівнянням



або в йонному вигляді:



Реакція розчинів таких солей залежить від відносної сили кислоти й основи, які утворилися. Розчин ацетату амонію має нейтральну реакцію, оскільки ступені дисоціації ацетатної кислоти і гідроксиду амонію майже однакові.

Отже, характерною особливістю солей цього типу є те, що за концентрацією йонів Гідрогену не можна судити про ступінь гідролізу. Він може бути досить великим, а реакція середовища у цьому разі залишатиметься нейтральною.

Кількісно гідроліз оцінюють за ступенем і константою гідролізу. *Ступінь гідролізу* — це відношення числа молів солі, що піддалися гідролізу, до загального числа молів солі. Ступінь гідролізу залежить від природи солі, її концентрації і температури розчину. З розбавлянням і підвищенням температури розчину ступінь гідролізу солі зростає. Повніше характеризує гідроліз *константа гідролізу*, яка є константою рівноваги відносно реакції гідролізу. Наприклад, для  $\text{ZnCl}_2$ , гідроліз якого відбувається за рівнянням



згідно з законом дії мас, можна записати константу гідролізу  $K_r$  у такому вигляді:

$$K_r = \frac{[\text{ZnOH}^+][\text{H}^+]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{H}_2\text{O}]}.$$

За принципом ле Шательє в разі добавляння кислоти рівновага реакції гідролізу зміститься вліво, а в разі добавляння води — вправо.

На ступінь гідролізу катіона солі впливає природа аніона, і навпаки. Якщо гідролізується тільки катіон, віднімаючи йони  $\text{OH}^-$  від молекул води і виштовхуючи йони  $\text{H}^+$  в розчин, то нагромаджені в розчині йони  $\text{H}^+$ , створюючи кисле середовище, гальмують гідроліз. Аналогічно послаблюють гідроліз аніонів катіони, не здатні до гідролізу в лужному середовищі, виникнення якого зумовлене гідролізом аніонів. Якщо одночасно гідролізуються катіон і аніон, то за однакової їх активності йони  $\text{H}^+$  або  $\text{OH}^-$  не нагромаджуються, реакція середовища не змінюється, і гідроліз може відбуватися значною мірою.

### Запитання для самоконтролю

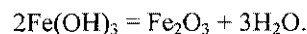
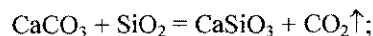
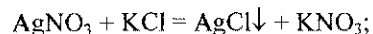
1. Дайте визначення кислот і основ за теорією електrolітичної дисоціації та за протонною теорією.
2. Напишіть вирази ступінчастих констант дисоціації для дифосфатної кислоти  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ .
3. Поясніть, що таке активність йонів, як активність пов'язана з їхньою концентрацією? За яким рівнянням можна обчислити коефіцієнт активності окремих йонів за йонною силою розчину?
4. Яке значення буферних розчинів для хімічної промисловості та хімічного аналізу?
5. Які розчини утворюються внаслідок гідролізу нітрату бісмуту(III)?

## ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ. ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

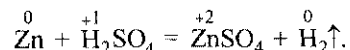
## § 10.1. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

За зміною ступеня окиснення елементів, які входять до складу вихідних речовин та продуктів реакції, хімічні реакції можна поділити на дві групи.

До першої групи належать реакції, що відбуваються без зміни ступенів окиснення елементів. Це реакції подвійного обміну, або витіснення, комплексоутворення, деякі реакції розкладу, реакції ізомеризації, полімеризації, асоціації тощо:



До другої групи належать реакції, що відбуваються із зміною ступенів окиснення елементів реагуючих речовин та продуктів реакції. Такі реакції називаються *окисно-відновними*, наприклад:



У процесі цієї реакції ступінь окиснення Цинку змінюється від 0 до +2, а Гідрогену — від +1 до 0. Отже, це окисно-відновна реакція.

Окисно-відновні реакції — одне з найважливіших теоретичних питань, знання якого необхідне для вивчення основних розділів загальної, неорганічної, органічної, аналітичної та фізикоїдної хімії.

Окисно-відновні реакції мають величезне значення, особливо для підтримання життєдіяльності біологічних систем. Процеси фотосинтезу, дихання, травлення — все це ланцюги окисно-відновних реакцій.

Теорія окисно-відновних реакцій вперше була запропонована російськими та українськими вченими С. О. Дайном, Л. В. Писаржевським, Я. І. Михайленком, М. О. Шиловим.

Під час складання рівнянь окисно-відновних реакцій потрібно визначити, скільки електронів приєднує окисник і скільки їх віддає відновник.

Умовно прийнято вважати, що під час окиснення відновник віддає електрони, а під час відновлення — окисник їх приєднує, тобто до уваги не береться будова частинок, природа хімічного зв'язку і механізм процесу. Для спрощення запису ступені окиснення зазначають лише для тих атомів, у яких вони змінюються.

Хоч поняття про ступінь окиснення є формальним і не завжди характеризує стан атомів у сполуках, ним зручно користуватися під час розгляду окисно-відновних реакцій та під час класифікації різних речовин.

Щоб скласти рівняння окисно-відновної реакції, потрібно знати хімічні формули вихідних речовин і продуктів реакції. Продукти реакції визначають експериментально; іноді їх можна передбачити, врахувавши властивості вихідних речовин. Якщо реакція відбувається в розчині, то в ній може брати участь вода.

Найпоширеніші два методи складання рівнянь окисно-відновних реакцій: метод електронного балансу та йонно-електронний метод. Обидва методи ґрунтуються на положенні, що в окисно-відновних процесах загальне число електронів, які віддає відновник, дорівнює загальному числу електронів, які приєднує окисник.

Речовини, до складу молекул яких входять атоми, здатні приєднувати електрони, тобто знижувати свій ступінь окиснення, називаються *окисниками*. До окисників належать кисень, вільні галогени, сірка, оскільки вони мають велику електронегативність. Окисниками є також різні сполуки галогенів з позитивними ступенями окиснення:  $\overset{+1}{\text{HClO}}$ ,  $\overset{+3}{\text{HClO}_2}$ ,  $\overset{+5}{\text{HClO}_3}$ ,  $\overset{+7}{\text{HClO}_4}$ ;  $\overset{+1}{\text{Cl}_2\text{O}}$ ,  $\overset{+4}{\text{ClO}_2}$ ,  $\overset{+6}{(\text{ClO}_3)_2}$ ,  $\overset{+7}{\text{Cl}_2\text{O}_7}$ .

До активних окисників належать також нітратна кислота, концентрована сульфатна кислота, солі металів із вищими ступенями окиснення ( $\overset{+7}{\text{KMnO}_4}$ ,  $\overset{+6}{\text{Na}_2\text{MnO}_4}$ ,  $\overset{+6}{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ ,  $\overset{+3}{\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3}$  тощо), пероксиди ( $\overset{+2}{\text{Na}_2\text{O}_2}$ ,  $\overset{+2}{\text{KO}_2}$ ), оксиди металів з вищими ступенями окиснення ( $\overset{+4}{\text{PbO}_2}$ ,  $\overset{+4}{\text{MnO}_2}$ ,  $\overset{+7}{\text{Mn}_2\text{O}_7}$ ,  $\overset{+6}{\text{CrO}_3}$  тощо).

Речовини, до складу молекул яких входять атоми, здатні віддавати електрони, тобто підвищувати свій ступінь окиснення, називаються *відновниками*. До відновників належать вільні метали, оскільки вони здатні лише віддавати електрони. Чим активніший метал, тим активнішим відновником він є. Серед сполук металів відновниками є ті, в яких той або той метал виявляє нижчий ступінь окиснення. Так, відновниками можуть бути  $\overset{+2}{\text{FeSO}_4}$ ,  $\overset{+1}{\text{CuCl}}$ ,  $\overset{+2}{\text{SnCl}_2}$  тощо.

Відновні властивості виявляють також галогеноводні та галогеніди, в яких ступінь окиснення галогенів дорівнює  $-1$ .

Речовини, що містять у своєму складі елементи з максимальним і мінімальним ступенями окиснення, можуть бути відповідно лише окисниками (наприклад,  $\overset{+4}{\text{PbO}_2}$ ,  $\overset{+5}{\text{HNO}_3}$ ,  $\overset{+6}{\text{H}_2\text{SO}_4}$ ,  $\overset{+6}{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ ) або тільки відновниками ( $\overset{-2}{\text{H}_2\text{S}}$ ,  $\overset{-3}{\text{NH}_3}$  тощо).

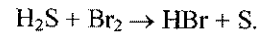


Речовини, що містять у своєму складі елементи з проміжним ступенем окиснення, можуть бути як окисниками (у разі взаємодії з активнішим, ніж вони, відновником), так і відновниками (у разі взаємодії з активнішим, ніж вони, окисником).

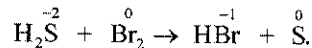
Процеси окиснення завжди супроводжуються процесами відновлення. Один процес не може відбуватися без другого, оскільки вони пов'язані лише з переміщенням матеріальних частинок — електронів, а не з їх знищенням або створенням. Тому в рівняннях окисно-відновних реакцій потрібно зрівнювати кількості відданих і приєднаних електронів відповідними коефіцієнтами.

Складаючи рівняння окисно-відновних реакцій, насамперед, слід визначити ступені окиснення кожного з елементів, що входить до складу вихідних речовин і продуктів реакції, а потім зазначити ті атоми або йони, ступінь окиснення яких змінюється, зазначити окисник і відновник (а в разі потреби і середовище). Після цього потрібно підібрати коефіцієнти в рівнянні реакції, пам'ятаючи, що загальне число відданих електронів повинно дорівнювати загальному числу приєднаних.

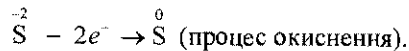
Простим прикладом окисно-відновної реакції може бути взаємодія сірководню з бромною водою, внаслідок якої утворюються вільна сірка і бромоводень. Спочатку записують схему рівняння реакції



Потім визначають ступені окиснення атомів елементів до реакції і після неї; ступені окиснення змінюються у Бромі і Сульфурі:

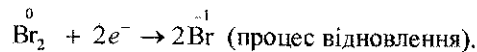


Ступінь окиснення Сульфурі змінюється від  $-2$  до  $0$ :



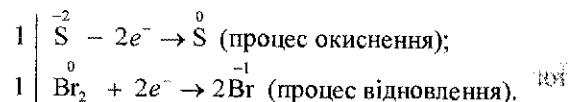
Процес віддавання електронів, що супроводжується підвищенням ступеня окиснення елемента, називається *окисненням*.

Електрони, які віддає Сульфур, приєднуються до атомів Бромі, ступінь окиснення Бромі в цьому разі змінюється від  $0$  до  $-1$ :



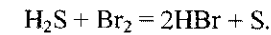
Процес приєднання електронів, що супроводжується зниженням ступеня окиснення елемента, називається *відновленням*.

Наступний етап — підбирання стехіометричних коефіцієнтів для сполук, атоми яких змінюють ступені окиснення. Для цієї реакції баланс «електронного обміну» такий:

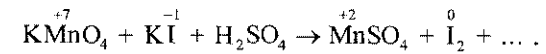


Враховуючи те, що кількість відданих відновником електронів повинна дорівнювати кількості електронів, приєднаних окисником, знаходять спільний множник для двох електронно-іонних рівнянь. У цьому разі таким спільним множником буде  $2$ . Отже, з однією молекулою  $\text{H}_2\text{S}$  реагує одна молекула бромі.

Знайдені коефіцієнти підставляють у схему рівняння реакції і стрілку замінюють на знак дорівнює:

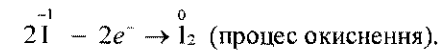
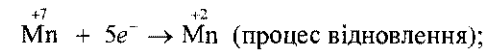


Розглянуте рівняння реакції є найпростішим прикладом окисно-відновного процесу. Ознайомимось із складнішими окисно-відновними процесами. Під час взаємодії перманганату калію з йодидом калію за наявності сульфатної кислоти малиновий розчин знебарвлюється і виділяється вільний йод. Ця реакція відбувається за схемою

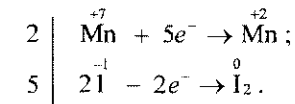


Встановлюємо, що ступінь окиснення Мангану змінився від  $+7$  до  $+2$ , а Йоду — від  $-1$  до  $0$ , тобто Манган відновився (перманганат калію — окисник), а Йод — окиснився (йодид калію — відновник).

Щоб розрахувати коефіцієнти перед окисником і відновником, потрібно скласти рівняння електронного балансу:



Враховуючи те, що кількість електронів, відданих Йодом, повинна дорівнювати кількості електронів, приєднаних Манганом, знаходимо спільний множник для цих двох рівнянь. Ця рівність буде дотримана в тому разі, коли  $10$  йодид-іонів віддадуть  $10$  електронів, а два йони Мангану приєднають їх:



Отже, множники  $2$  і  $5$  є коефіцієнтами відповідно біля йонів Мангану та Йоду в рівнянні окисно-відновної реакції. Ці коефіцієнти проставляємо в молекулярному рівнянні біля відповідних сполук як основні. Розглянуту реакцію можна записати так:

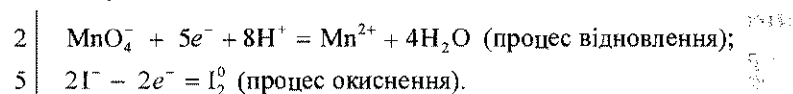


І, нарешті, визначимо другорядні коефіцієнти, тобто ті, що повинні стояти біля формул сполук елементів, які не змінюють своїх ступенів окиснення. Потрібно зрівняти кількості йонів  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  та атомів Оксигену. Сульфат-іони

зв'язують не тільки йони  $Mn^{2+}$ , а й  $K^+$ , а йони Гідрогену — вісім атомів Оксигену. Отже, рівняння матиме такий остаточний вигляд:

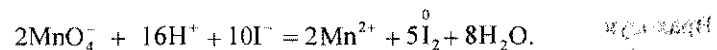
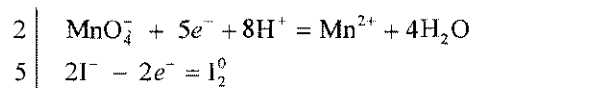


Для складання рівнянь окисно-відновних реакцій також застосовують йонно-електронний метод. Так, для розглянутої вище реакції йонно-електронні рівняння матимуть вигляд:



Перше рівняння процесу («напівреакція») — відновлення перманганат-іона — показує, що під час перетворення йона  $MnO_4^-$  на катіон  $Mn^{2+}$  повинні зв'язатися чотири атоми Оксигену з утворенням чотирьох молекул води. Для цього і потрібно вісім йонів Гідрогену. Друге рівняння процесу («напівреакція») — окиснення Йоду — показує, що цей процес відбувається без участі йонів Гідрогену.

Знайшовши спільний множник для цих двох йонно-електронних рівнянь (двох «напівреакцій»), додають рівняння процесів відновлення й окиснення, враховуючи множники 2 і 5, і дістають сумарне йонне рівняння даної окисно-відновної реакції:



Це рівняння реакції можна подати також і в молекулярному вигляді:



Отже, під час складання рівнянь окисно-відновних реакцій слід дотримуватись послідовності дій, наведених нижче.

1. Скласти схему рівняння реакції і зазначити вихідні речовини і продукти реакції.

2. Визначити ступені окиснення елементів, що входять до складу сполук у лівій і правій частинах схеми рівняння; виділити елементи, ступені окиснення яких змінюються.

3. Скласти йонно-електронні рівняння напівреакцій окиснення і відновлення; підібрати коефіцієнти до окисника і відновника для двох напівреакцій, зрівнюючи кількості відданих і приєднаних електронів.

4. Додати рівняння процесів окиснення і відновлення з урахуванням підібраних коефіцієнтів.

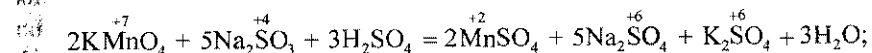
На процес окиснення — відновлення значною мірою впливають концентрації окисника і відновника. Із збільшенням концентрації окисника або зменшенням концентрації відновника окиснювальна здатність окисника зростає.

Можливість і характер перебігу окисно-відновного процесу іноді залежить від реакції середовища. Наприклад, у кислому середовищі сильний окисник перманганат-іон  $MnO_4^-$  відновлюється до  $Mn^{2+}$ , у лужному — йони Мангану

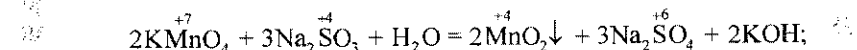
$Mn^{2+}$  виступають як відновники, окиснюючись до  $Mn^{4+}$  (інколи до  $Mn^{6+}$ ). У нейтральному і слабколужному середовищах як у процесі окиснення, так і в процесі відновлення сполук Мангану утворюється тетрагідроксид Мангану —  $Mn(OH)_4$ . У сильнолужному середовищі сполуки Мангану окиснюються та відновлюються до манганат-іона  $MnO_4^{2-}$ .

Вищесказане можна проілюструвати рівняннями реакцій:

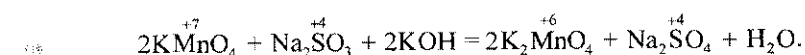
у кислому середовищі йон  $MnO_4^-$  відновлюється сульфідом натрію до  $Mn^{2+}$ :



в нейтральному середовищі — до оксиду  $MnO_2$ :



у сильнолужному середовищі — до аніона  $MnO_4^{2-}$ :



Вплив середовища на перебіг зазначених реакцій можна пояснити тим, що в кислому середовищі йони Гідрогену спричинюють сильну деформацію перманганат-іонів, послаблюють зв'язок між атомами Мангану й Оксигену, здатні відщеплювати атоми Оксигену й утворювати з ними молекули води. Внаслідок цього відновник реагує активніше.

У нейтральному середовищі аніони  $MnO_4^-$  деформуються значно менше, оскільки поляризаційна дія молекул води значно слабкіша, ніж йонів  $H^+$ .

Гідроксид-іони, навпаки, навіть сприяють зміцненню зв'язку  $Mn-O$ .

Якщо внаслідок реакції число атомів Оксигену, зв'язаних з атомом елемента-відновника зростає, то реакція середовища впливає на його відновні властивості. В цьому разі процес легше відбувається в лужному середовищі, оскільки джерелом атомів Оксигену є йони  $OH^-$ . І, навпаки, в кислому середовищі краще відбуваються характерні для атома елемента-окисника реакції, внаслідок яких число атомів Оксигену зменшується.

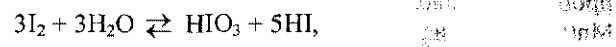
Кисле середовище сприяє процесам, в яких йонів  $H^+$  на відновлення віддається більше, ніж йонів  $OH^-$  на окиснення. В протилежних випадках доцільно

створювати лужне середовище. Якщо число йонів  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ , що беруть участь у реакції, однакове, то реакцію можна проводити в нейтральному середовищі.

Для створення кислого середовища використовують розбавлений розчин сульфатної кислоти; розчини нітратної та хлоридної кислот не застосовують, оскільки перша з них є окисником, а друга — відновником.

Для створення лужного середовища використовують водні розчини гідроксиду калію або гідроксиду натрію.

Інколи вплив середовища настільки значний, що зумовлює зміну напрямку процесу. Так, реакція, що описується рівнянням

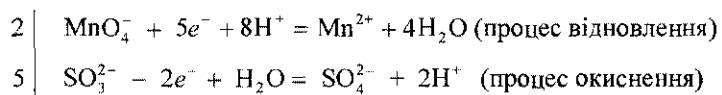


у лужному середовищі йде вправо, а в кислому — вліво.

У стехіометричних розрахунках для окисно-відновних процесів користуються молярними масами еквівалента окисника і відновника.

Молярна маса еквівалента речовини в реакціях окиснення — відновлення дорівнює молярній масі цієї речовини, поділеній на число електронів, які приєднує чи віддає окисник або відновник.

Наприклад, молярна маса еквівалента перманганату калію у реакції



дорівнює

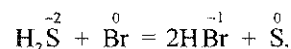
$$E_{\text{mKMnO}_4} = \frac{M}{5} = \frac{158,6 \text{ г/моль}}{5} = 31,6 \text{ г/моль,}$$

а молярна маса еквівалента сульфіту натрію —

$$E_{\text{mNa}_2\text{SO}_3} = \frac{M}{2} = \frac{103 \text{ г/моль}}{2} = 51,5 \text{ г/моль.}$$

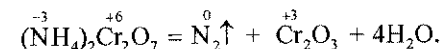
Розрізняють три типи окисно-відновних реакцій: міжмолекулярні, внутрішньомолекулярні та реакції самоокиснення-самовідновлення (диспропорціонування).

Міжмолекулярні реакції відбуваються зі зміною ступеня окиснення атомів у різних молекулах, вони становлять найбільшу групу окисно-відновних реакцій, наприклад:

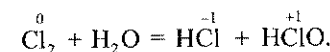


Під час перебігу міжмолекулярних реакцій обмін електронами відбувається між атомами, що входять до складу різних молекул.

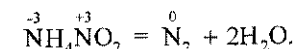
Під час перебігу внутрішньомолекулярних окисно-відновних реакцій відбувається зміна ступеня окиснення атомів різних елементів, що входять до складу однієї й тієї самої молекули. До цих реакцій належать окисно-відновні реакції термічного розкладання, наприклад:



Реакції самоокиснення-самовідновлення відбуваються з одночасним збільшенням і зменшенням ступеня окиснення атомів одного й того самого елемента. Такі реакції можуть відбуватися лише між такими сполуками, в молекулах яких є атоми з проміжним ступенем окиснення, тобто такі сполуки можуть бути як окисниками, так і відновниками, наприклад:



Існують деякі складні речовини, які за певних умов зазнають внутрішньомолекулярного окиснення — відновлення; у цьому разі одна складова частина речовини є окисником, а друга — відновником. Під час перебігу реакцій внутрішньомолекулярного окиснення — відновлення відбувається вирівнювання ступеня окиснення атомів одного й того самого елемента, тобто ці процеси можна назвати контрдиспропорціонуванням (контрдисмутациєю), наприклад:



Такі процеси в неорганічній хімії трапляються значно рідше, ніж реакції диспропорціонування.

## § 10.2. ГАЛЬВАНІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ. ЕЛЕКТРОДНІ ПОТЕНЦІАЛИ

Характерною властивістю металів є їх здатність лише віддавати електрони, тобто вільні метали можуть виступати тільки в ролі відновників.

Здатність металів до утворення вільних позитивно заряджених йонів яскраво виявляється в реакціях витіснення металів з їхніх солей іншими, активнішими металами або під час взаємодії з кислотами-неокисниками. Наприклад, під час взаємодії цинку з хлоридною або розбавленою сульфатною кислотами відбувається окисно-відновна реакція витіснення Гідрогену цинком.

Здатність різних металів віддавати електрони оцінюють за реакціями витіснення цих металів з їхніх солей іншими металами. Так, якщо цинкову пластинку занурити в розчин сульфату купруму, то відбудеться окисно-відновна реакція



Ця реакція відбувається, наприклад, у гальванічному елементі, в якому цинкова пластинка (один електрод) занурена у розчин сульфату цинку, а

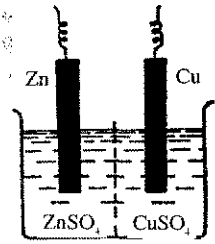


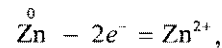
Рис. 37. Схема мідно-цинкового гальванічного елемента

мідна (другий електрод) — у розчин сульфату купруму(II). Сполучивши цинковий та мідний електроди з гальванометром і з'єднавши розчини U-подібною трубкою, заповненою розчином електроліту  $KNO_3$ , дістають гальванічний елемент (елемент Якобі—Данієля, рис. 37).

Після встановлення у гальванічному колі контакту стрілка гальванометра відхиляється у напрямку до мідного електрода. Це свідчить про те, що під час роботи гальванічного елемента електрони рухаються від цинкового електрода до мідного.

Гальванічний елемент — це прилад, що служить для перетворення хімічної енергії окисно-відновної реакції на електричну. У гальванічному елементі електрони переходять від відновника до окисника не безпосередньо, а по провіднику електричного струму — по зовнішньому колу. Цей напрямлений потік електронів і є електричним струмом.

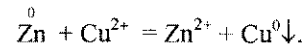
На цинковому електроді елемента Якобі—Данієля відбувається розчинення цинку з перетворенням його атомів на йони, тобто процес окиснення:



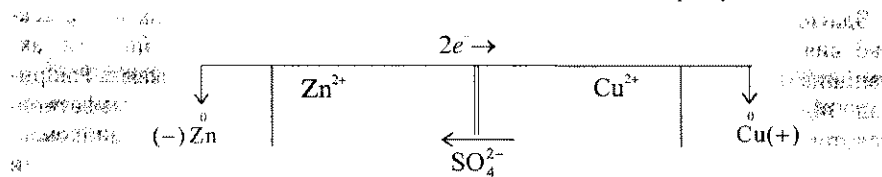
а вивільнені електрони по провіднику переходять на мідний електрод, де відбувається розрядження катіонів Купруму (процес відновлення), що супроводжується виділенням металічної міді:



Сумарне рівняння реакції, внаслідок якої у колі виникає електричний струм, матиме вигляд



Схематично гальванічний елемент Якобі—Данієля зображують так:



Із схеми видно, що в розчині катіони  $Zn^{2+}$  і  $Cu^{2+}$  переміщуються від цинкового електрода до мідного, а аніони  $SO_4^{2-}$  — у зворотному напрямку. Електрод, на якому відбувається процес окиснення, називається анодом, а електрод, на якому відбувається процес відновлення, — катодом. У мідно-цинковому елементі анодом є цинковий електрод, а катодом — мідний.

Електричний струм, що проходить по зовнішньому колу гальванічного елемента, здатний виконувати певну корисну роботу. Величина роботи, яку можна виконати внаслідок перетворення хімічної енергії окисно-відновної реакції, що відбувається в гальванічному елементі, залежить від величини струму, який виникає в цьому елементі.

В разі збільшення опору зовнішнього кола виділятиметься лише «некорисна» теплота, а корисна робота не виконуватиметься.

Сполучивши гальванічний елемент з електромотором, ротор якого обертається з такою швидкістю, що розвинута ним зворотна електрорушійна сила (е. р. с.) зрівноважує е. р. с. гальванічного елемента, дістають інший результат — тепла втрата стає мінімальною, а робота, навпаки, — максимальною  $A_{max}$ . Такого самого результату досягають, компенсуючи е. р. с. даного елемента електрорушійною силою іншого елемента. Так і поступають на практиці під час вимірювання е. р. с.

Якщо е. р. с. гальванічного елемента повністю скомпенсована, то виконується максимальна робота.

За сталих температури і тиску максимальна робота, яку може виконати реакція, дорівнює зміні енергії Гіббса цієї реакції  $\Delta G$ , взятій з протилежним знаком (знак «мінус» означає, що процес може відбуватися самочинно). Тому електрони переміщуватимуться в такому напрямку, який відповідатиме від'ємному знаку  $\Delta G$ .

Робота електричного струму, який виникає в гальванічному елементі, що має різницю потенціалів  $E$ , внаслідок відновлення та окиснення  $n$  еквівалентів речовини, дорівнюватиме

$$-\Delta G = nFE,$$

де  $F$  — 96 500 Кл/моль — число Фарадея;  $E$  — е. р. с. гальванічного елемента.

Електрорушійною силою гальванічного елемента називається максимальне значення напруги гальванічного елемента, що відповідає перебігу реакції в прямому і зворотному напрямках. Електрорушійна сила гальванічного елемента дорівнює різниці потенціалів між його електродами.

Отже, зміна енергії Гіббса окисно-відновних процесів є джерелом е. р. с. гальванічних елементів. За величиною  $E$  можна судити про зміну енергії Гіббса  $\Delta G$  (обчислити за рівнянням) і передбачати напрямок перенесення електронів.

Використовуючи гальванічний елемент, можна перетворити «вільну» енергію реакції  $\Delta G$  на електричну (теоретично повністю).

Робота хімічної реакції, що відбувається в гальванічному елементі за стандартних умов, дорівнюватиме

$$-\Delta G^0 = nFE^0,$$

де  $E^0$  — е. р. с. гальванічного елемента за умови, що всі реагенти перебувають у стандартному стані — стандартна е. р. с.

Оскільки стандартна зміна енергії Гіббса хімічної реакції пов'язана з константою її рівноваги співвідношенням

$$\Delta G^0 = -RT \ln K,$$

можна дістати рівняння, яке зв'язує стандартну е. р. с. гальванічного елемента з константою рівноваги реакції, яка відбувається в ньому:

$$RT \ln K = nFE^0.$$

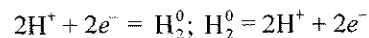
Величину  $E^0$  можна обчислити за різницею стандартних електродних (окисно-відновних) потенціалів  $\phi^0$ . Так, для реакції, що відбувається в елементі Якобі—Данієля,

$$E^0 = \phi_{\text{Cu}}^0 - \phi_{\text{Zn}}^0.$$

Для обчислення  $E$  від величини потенціалу катода слід відняти величину потенціалу анода. В гальванічному елементі, як уже зазначалось, катодом є позитивно заряджений електрод, анодом — негативно заряджений (під час електролізу — навпаки).

Якщо стандартна е. р. с. гальванічного елемента  $E^0$  має додатну величину ( $\Delta G^0 < 0$ ), то це означає, що дана реакція йде в прямому напрямку, а якщо від'ємну — у зворотному.

Виміряти абсолютні значення  $\phi$  неможливо, оскільки в будь-якому гальванічному елементі одночасно відбуваються дві електродні реакції, і його напруга дорівнює різниці електродних потенціалів. Тому на практиці користуються відносними електродними потенціалами. Електродом порівняння є стандартний водневий електрод, потенціал якого умовно прийняли таким, що дорівнює нулю. Стандартний водневий електрод — це платинова пластинка, насичена воднем при 25 °С і тиску водню 101 кПа, занурена в розчин кислоти, в якому активність йонів Гідрогену дорівнює одиниці. На водневому електроді може відбуватися процес приєднання електронів до йонів Гідрогену або процес відщеплення електронів і перехід водню в йонний стан:



залежно від того, надходять електрони до електрода чи відходять від нього.

На практиці як електроди порівняння найчастіше застосовують хлорсрібний і каломельний.

Окисно-відновним електродним потенціалом, або редокс-потенціалом, системи називають різницю потенціалів між електродом, зануреним у дану хімічну систему, і стандартним водневим електродом.

Отже, редокс-потенціал системи можна оцінити за електрорушійною силою гальванічного елемента, один з електродів якого занурений у суміш окисненої (Ox) та відновленої (Red) форм досліджуваного елемента, що містяться в розчині, а другим є стандартний водневий електрод.

Стандартний електродний потенціал — це значення потенціалу за стандартних умов і активностей окисненої та відновленої форм елемента, що бере участь у реакції, які дорівнюють одиниці.

У табл. 8 наведено значення стандартних електродних потенціалів  $\phi_{298}^0$  відносно водневого електрода для деяких напівреакцій. Наведені в таблиці дані  $\phi_{298}^0$  розміщені в порядку зменшення значень від'ємного потенціалу, що відповідає зменшенню відновної і збільшенню окиснювальної активності елементів.

Якщо активності речовин у розчині, що досліджується, не дорівнюють одиниці, то е. р. с. гальванічного елемента, який складається з водневого і досліджуваного електродів, наприклад електрода  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ , обчислюють за рівнянням Нернста:

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}},$$

де  $\phi^0$  — стандартний електродний потенціал;  $R$  — універсальна газова стала;  $T$  — абсолютна температура;  $n$  — число електронів, що беруть участь у процесі;  $F$  — число Фарадея;  $a_{\text{Ox}}$  і  $a_{\text{Red}}$  — активності відповідно окисненої і відновленої форм елементів, що беруть участь у процесі.

Потенціал  $\phi$  металевого електрода, зануреного в розчин солі того самого металу з активністю  $a$ , можна обчислити за рівнянням Нернста, яке в цьому разі має вигляд

$$\phi = \phi^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{\text{Me}^{n+}}$$

Підставивши в це рівняння значення сталих величин ( $R = 8,31$  Дж/(моль · К),  $F = 96\,500$  Кл/моль), для досить розбавлених розчинів за стандартних умов матимемо:

$$\phi = \phi^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{Me}^{n+}].$$

За стандартними електродними потенціалами можна визначити напрямок самочинного перебігу окисно-відновних реакцій. Визначальним чинником у цьому разі, як і для будь-якої хімічної реакції взагалі, є знак зміни енергії Гіббса реакції. Під час роботи гальванічного елемента електрони самочинно переміщуватимуться від негативно зарядженого електрода елемента до позитивно зарядженого, тобто від електрохімічної системи з нижчим значенням електродного потенціалу до системи з вищим його значенням. Це означає, що в гальванічному елементі окисно-відновна реакція може самочинно відбуватися в такому напрямку, за якого електрохімічна система з вищим значенням електродного потенціалу є окисником.

У разі безпосередньої взаємодії речовин можливий напрямок реакції збігається з її напрямком у гальванічному елементі.

Таблиця 8. Стандартні електродні потенціали  $\Phi_{298}^0$  деяких окисно-відновних систем у водних розчинах

Електродний процес	$\Phi_{298}^0$ , В
$\text{Li}^+ + 1e^- = \text{Li}$	-3,045
$\text{Rb}^+ + 1e^- = \text{Rb}$	-2,925
$\text{K}^+ + 1e^- = \text{K}$	-2,924
$\text{Cs}^+ + 1e^- = \text{Cs}$	-2,923
$\text{Ba}^{2+} + 2e^- = \text{Ba}$	-2,90
$\text{Ca}^{2+} + 2e^- = \text{Ca}$	-2,866
$\text{Na}^+ + 1e^- = \text{Na}$	-2,714
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- = \text{Mg}$	-2,363
$\text{Al}^{3+} + 3e^- = \text{Al}$	-1,663
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- = \text{Zn}$	-0,763
$\text{S} + 2e^- = \text{S}^{2-}$	-0,51
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	-0,440
$\text{Cr}^{3+} + 1e^- = \text{Cr}^{2+}$	-0,410
$\text{Co}^{2+} + 2e^- = \text{Co}$	-0,277
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- = \text{Ni}$	-0,250
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$	-0,136
$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 (\text{p}) + 5\text{OH}^-$	-0,13
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- = \text{Pb}$	-0,126
$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$	-0,000
$\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,01
$\text{Cu}^{2+} + 1e^- = \text{Cu}^+$	+0,153
$\text{Sn}^{4+} + 2e^- = \text{Sn}^{2+}$	+0,15
$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{ClO}_2^- + 2\text{OH}^-$	+0,33
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}$	+0,337
$\text{ClO}_4^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{ClO}_3^- + 2\text{OH}^-$	+0,36
$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	+0,36
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$	+0,401

Продовження табл. 8

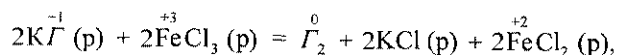
Електродний процес	$\Phi_{298}^0$ , В
$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0,45
$\text{Cu}^+ + 1e^- = \text{Cu}$	+0,520
$\text{I}_2 (\text{к}) + 2e^- = 2\text{I}^- (\text{р})$	+0,536
$\text{MnO}_4^- + 1e^- = \text{MnO}_4^{2-}$	+0,564
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	+0,588
$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6e^- = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	+0,61
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	+0,66
$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2\text{O}_2$	+0,682
$\text{Fe}^{3+} + 1e^- = \text{Fe}^{2+}$	+0,771
$\text{Ag}^+ + 1e^- = \text{Ag}$	+0,799
$2\text{Hg}^{2+} + 2e^- = [\text{Hg}_2]^{2+}$	+0,920
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	+0,96
$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + 1e^- = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	+1,00
$\text{Br}_2 (\text{r}) + 2e^- = 2\text{Br}^-$	+1,065
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,229
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,333
$\text{Cl}_2 (\text{r}) + 2e^- = 2\text{Cl}^- (\text{р})$	+1,359
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	+1,507
$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,63
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3e^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1,692
$\text{Au}^+ + 1e^- = \text{Au}$	+1,692
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,776
$\text{Co}^{3+} + 1e^- = \text{Co}^{2+}$	+1,81
$\text{F}_2 (\text{r}) + 2e^- = 2\text{F}^- (\text{р})$	+2,87

Якщо величини  $\Phi^0$  для окисника і відновника значно відрізняються одна від одної, то напрямок реакції повністю визначатиметься їхнім взаємним розміщенням у ряду електродних потенціалів. Якщо ж між значеннями  $\Phi^0$  окис-

ника і відновника різниця невелика, напрямок реакції зумовлюється впливом на електродні потенціали концентрацій відповідних речовин.

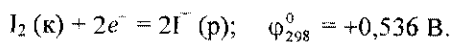
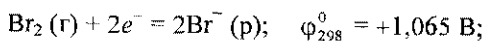
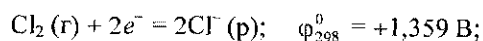
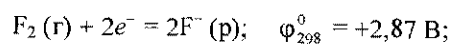
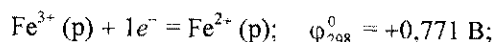
Під час перебігу окисно-відновних реакцій концентрації вихідних речовин зменшуються, а концентрації продуктів реакції збільшуються. Це приводить до зміни величини потенціалів обох напівреакцій. Електродний потенціал окисника зменшується, а електродний потенціал відновника — зростає. Стан хімічної рівноваги настає тоді, коли потенціали обох процесів зрівнюються.

Можливість визначення напрямку перебігу окисно-відновних реакцій за допомогою табличних значень стандартних електродних потенціалів можна підтвердити таким прикладом:

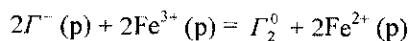


де  $\Gamma = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ .

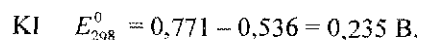
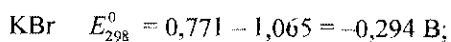
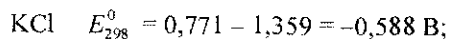
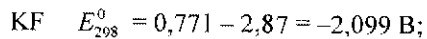
Використання табличних значень  $\varphi_{298}^0$  ґрунтується на можливості поділу окисно-відновної реакції на дві напівреакції, кожна з яких включає окисно-відновну пару такого виду, як наведено в таблиці. Для наведеного вище прикладу слід знайти табличні значення  $\varphi_{298}^0$  для п'яти електродних напівреакцій:



Запишемо цю реакцію в йонному вигляді:



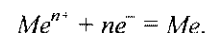
й обчислимо е. р. с. реакції за участю галогенідів:



Як видно з обчислень, тільки йодид калію здатний відновлювати хлорид феруму(III), оскільки його  $E_{298}^0 > 0$ .

### § 10.3. РЯД ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПОТЕНЦІАЛІВ МЕТАЛІВ

Явище витіснення одних металів іншими металами з їхніх солей вперше було вивчене видатним російським вченим М. М. Бекетовим у 1865 р. Розмістивши всі метали в порядку ослаблення хімічної активності, він встановив так званий «витискувальний ряд», який тепер називається *рядом електрохімічних потенціалів*. Положення кожного металу в ряду електрохімічних потенціалів точно визначається за величиною стандартного електродного потенціалу процесів, що описуються загальним рівнянням



Усі електродні процеси, які відповідають цьому загальному рівнянню, утворюють ряд електрохімічних потенціалів металів (табл. 9).

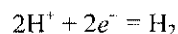
Таблиця 9. Ряд електрохімічних потенціалів металів (у водних розчинах)

Рівняння електродного процесу	Стандартний потенціал $\varphi_{298}^0$ , В	Рівняння електродного процесу	Стандартний потенціал $\varphi_{298}^0$ , В
$\text{Li} + 1e^{-} = \text{Li}$	-3,045	$\text{Co}^{2+} + 2e^{-} = \text{Co}$	-0,277
$\text{Rb} + 1e^{-} = \text{Rb}$	-2,925	$\text{Ni}^{2+} + 2e^{-} = \text{Ni}$	-0,250
$\text{K} + 1e^{-} = \text{K}$	-2,924	$\text{Sn}^{2+} + 2e^{-} = \text{Sn}$	-0,136
$\text{Cs} + 1e^{-} = \text{Cs}$	-2,923	$\text{Pb}^{2+} + 2e^{-} = \text{Pb}$	-0,126
$\text{Ca}^{2+} + 2e^{-} = \text{Ca}$	-2,866	$\text{Fe}^{3+} + 3e^{-} = \text{Fe}$	-0,037
$\text{Na} + 1e^{-} = \text{Na}$	-2,714	$2\text{H}^{+} + 2e^{-} = \text{H}_2$	0
$\text{Mg}^{2+} + 2e^{-} = \text{Mg}$	-2,363	$\text{Bi}^{3+} + 3e^{-} = \text{Bi}$	0,215
$\text{Al}^{3+} + 3e^{-} = \text{Al}$	-1,663	$\text{Cu}^{2+} + 2e^{-} = \text{Cu}$	0,337
$\text{Ti}^{2+} + 2e^{-} = \text{Ti}$	-1,630	$\text{Cu}^{+} + 1e^{-} = \text{Cu}$	0,520
$\text{Mn}^{2+} + 2e^{-} = \text{Mn}$	-1,179	$\text{Hg}_2^{2+} + 2e^{-} = 2\text{Hg}$	0,789
$\text{Cr}^{2+} + 2e^{-} = \text{Cr}$	-0,913	$\text{Ag}^{+} + 1e^{-} = \text{Ag}$	0,799
$\text{Zn}^{2+} + 2e^{-} = \text{Zn}$	-0,763	$\text{Hg}^{2+} + 2e^{-} = \text{Hg}$	0,850
$\text{Cr}^{3+} + 3e^{-} = \text{Cr}$	-0,744	$\text{Pt}^{2+} + 2e^{-} = \text{Pt}$	1,188
$\text{Fe}^{2+} + 2e^{-} = \text{Fe}$	-0,440	$\text{Au}^{3+} + 3e^{-} = \text{Au}$	1,498
$\text{Cd}^{2+} + 2e^{-} = \text{Cd}$	-0,403	$\text{Au}^{+} + 1e^{-} = \text{Au}$	1,692

Положення того чи іншого металу в ряду електрохімічних потенціалів є характеристикою його здатності до окисно-відновних реакцій за стандартних умов. Йони металів є окисниками, атоми металів — відновниками. Чим далі від початку розміщується метал у ряду електрохімічних потенціалів, тим сильнішим окисником у водному розчині є його йони. Чим ближче знаходиться метал до початку ряду, тим сильніші відновні властивості виявляють його атоми.

Усі активні метали, розміщені в ряду електрохімічних потенціалів до водню, здатні витіснити його з кислот-неокисників.

Потенціал електродного процесу



при  $\text{pH} = 7$  становить

$$\varphi = \varphi^0 + 0,059 \lg[\text{H}^+].$$

Оскільки  $\varphi$  стандартного водневого електрода дорівнює нулю, в нейтральному середовищі  $\varphi = -0,059 \text{ pH}$ , або  $\varphi = -0,059 \cdot 7 = -0,41 \text{ В}$ .

Отже, Гідроген із води здатні витіснити тільки активні метали, стандартний потенціал яких значно нижчий, ніж  $-0,41 \text{ В}$  (це метали початку ряду електрохімічних потенціалів:  $\text{Li}$  —  $\text{Mg}$ ). Метали, розміщені між магнієм і кадмієм, за нормальних умов не здатні витіснити Гідроген із води, оскільки на поверхні цих металів є захисні оксидні плівки. Магній витісняє Гідроген тільки з гарячої води.

Зіставивши значення стандартних потенціалів двох металів, можна визначити, який з них буде витіснити інший метал з розчинів його солей. За стандартними потенціалами двох металів легко визначити *е. р. с.* утвореного ними гальванічного елемента. Наприклад, якщо пластинки цинку ( $\varphi^0 = -0,760 \text{ В}$ ) та срібла ( $\varphi^0 = +0,799 \text{ В}$ ), занурені відповідно у розчини нітрату цинку і нітрату аргентуму з активностями, близькими до одиниці, то, враховуючи, що  $E^0 = \varphi_{\text{Ag}}^0 - \varphi_{\text{Zn}}^0$ , можна обчислити електрорушійну силу цього гальванічного елемента:

$$E^0 = 0,799 - (-0,760) = 1,559 \text{ В}.$$

За стандартними електродними потенціалами можна обчислити константи рівноваги реакцій взаємного витіснення металів і інших редокс-процесів.

## § 10.4. ЕЛЕКТРОЛІЗ

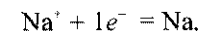
Окисно-відновні процеси, які відбуваються на електродах внаслідок пропускання постійного електричного струму від зовнішнього джерела, називають *електролізом*.

Процес відновлення катіонів, який відбувається на катоді, що має негативний потенціал, називають *катодним* процесом, а процес окиснення аніонів,

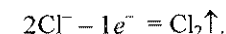
який відбувається на аноді, що має позитивний потенціал, — *анодним*. Перебіг цих процесів залежить від багатьох чинників: природи окисника і відновника, концентрації йонів, температури, природи електродів, розчинника тощо.

Електролізу можна піддавати як водні розчини електролітів, так і їхні неводні розчини, зокрема розплави. Майже всі метали, що легко окиснюються (натрій, калій, кальцій тощо), добувають електролізом їхніх розплавлених солей або основ.

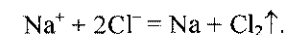
Під час проходження електричного струму крізь розплав  $\text{NaCl}$  катіони  $\text{Na}^+$  рухаються до негативно зарядженого електрода, де відновлюються, взаємодіючи з електронами, що надходять по зовнішньому колу:



Аніони  $\text{Cl}^-$  рухаються до позитивно зарядженого електрода, де окиснюються, віддаючи надлишкові електрони:



Отже, сумарне рівняння окисно-відновної реакції, що відбувається під час електролізу розплаву  $\text{NaCl}$ , матиме вигляд



Енергія, необхідна для перебігу цієї реакції, надходить від зовнішнього джерела струму.

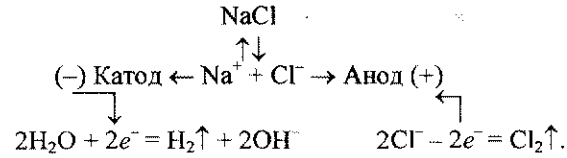
Процес електролізу не може відбуватися самочинно, для його проведення потрібна енергія електричного струму, який підводять ззовні. Під час роботи гальванічного елемента, навпаки, енергія хімічної реакції, що відбувається в ньому самочинно, перетворюється на електричну. Тому електроди під час проведення електролізу мають протилежні знаки зарядів, ніж під час роботи гальванічного елемента: під час електролізу катод заряджений негативно, а анод — позитивно.

У разі електролізу водних розчинів електролітів крім йонів електроліту у водному розчині є йони  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$  — продукти дисоціації води. Йони Гідрогену в електричному полі рухаються до катода, а гідроксид-йони — до анода.

Якщо в розчині містяться одночасно декілька йонів, то розрядження їх відбувається в певній послідовності: з катіонів, насамперед, розряджається той, потенціал розрядження якого найменш негативний (найбільш позитивний), а з аніонів — той, потенціал розрядження якого найменш позитивний (найбільш негативний).

Під час проходження електричного струму крізь водні розчини солей активних металів, розміщених у ряду електрохімічних потенціалів до алюмінію включно, на катоді відновлюватимуться не йони металу, а молекули води. Так, електроліз водного розчину хлориду натрію відбувається за схемою





Електродний потенціал процесу відновлення йонів  $\text{H}^+$  залежить від концентрації йонів Гідрогену: в нейтральних розчинах ( $\text{pH} = 7$ ) електродний потенціал  $\varphi = -0,059 \cdot 7 = -0,41$  В. Тому у разі, коли катіоном електроліту є метал, електродний потенціал якого значно позитивніший, ніж  $-0,41$  В, то на катоді з нейтрального розчину такого електроліту виділятиметься метал. У ряду електрохімічних потенціалів такі метали розміщені поблизу водню (приблизно від олова до водню). Якщо ж катіоном електроліту є метал, електродний потенціал якого значно негативніший, ніж  $-0,41$  В, на катоді виділятиметься водень, а метал відновлюватися не буде. В ряду електрохімічних потенціалів такі метали розміщені на самому його початку (приблизно до титану). Якщо ж потенціал металу близький до  $-0,41$  В ( $\text{Zn}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Ni}$  тощо), то може відбуватися і відновлення металу, і виділення водню, залежно від концентрації розчину та умов електролізу.

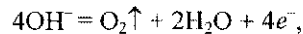
З кислих розчинів під час електролізу відновлюються, насамперед, йони гідроксонію:



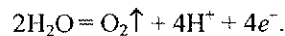
Слід мати на увазі, що під час електролізу матеріал анода може окиснюватися. Тому розрізняють електроліз з інертним і з активним анодом.

Анод, матеріал якого не окиснюється під час електролізу, називається *інертним*. Найчастіше інертні аноди виготовляють із графіту, вугілля, платини. Анод, матеріал якого здатний окиснюватися під час електролізу, називається *активним*.

Під час електролізу водних розчинів лугів, оксигеновмісних кислот та їхніх солей, фторидної кислоти і фторидів на інертному аноді відбувається процес окиснення води з виділенням кисню. Залежно від  $\text{pH}$  середовища цей процес відбувається по-різному. Так, у лужному середовищі окиснюються гідроксид-іони з утворенням молекулярного кисню і води:



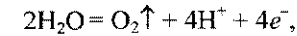
а в кислому або нейтральному молекули води розкладаються на молекулярний кисень та йони Гідрогену:



Оксигеновмісні аніони ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  тощо) або взагалі не здатні до окиснення, або потребують дуже високих потенціалів. Наприклад, стандарт-

ний потенціал окиснення йона  $\text{SO}_4^{2-}$  до  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  становить 2,010 В, що набагато перевищує стандартний потенціал окиснення молекул води (1,228 В). Отже, у розглянутому випадку електрохімічне окиснення води енергетично вигідніший процес.

Під час електролізу водних розчинів безоксигенних кислот та їхніх солей (за винятком фторидної кислоти і фторидів) на аноді розряджаються аніони. Потенціал розрядження йонів, як зазначалось раніше, залежить від їхньої концентрації. Тому за достатньо високої або низької концентрації йонів послідовність потенціалів їх розрядження може змінюватися. Наприклад, у водному розчині, що містить йони Хлору, на аноді за достатньої концентрації йонів Хлору відбувається їх окиснення, а за недостатньої концентрації йонів Хлору — окиснюються молекули води з утворенням молекулярного кисню та йонів Гідрогену:

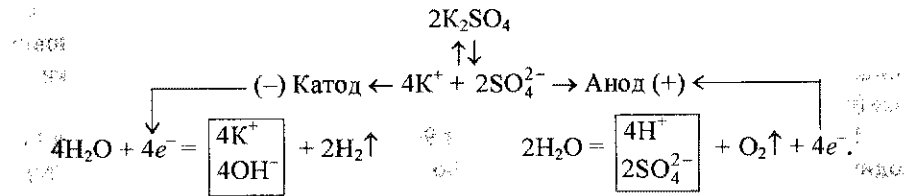


причому кисень на аноді виділяється внаслідок окиснення молекул води тільки в кислому, нейтральному і слабколужному середовищах, а в лужному середовищі — внаслідок окиснення гідроксид-іонів.

Якщо анод виготовлений з активного металу (активний анод), то на ньому може відбуватися один із трьох окиснювальних процесів: окиснення молекул води з виділенням кисню, розрядження аніонів і електрохімічне окиснення металу анода (анодне розчинення металу). Якщо стандартний електродний потенціал металу анода має більше негативне значення, ніж потенціали електрохімічних систем окиснення води і розрядження аніона, то відбуватиметься анодне розчинення металу, тобто відбуватиметься енергетично вигідніший процес.

Приклади типових процесів електролізу водних розчинів наведено нижче у вигляді схем.

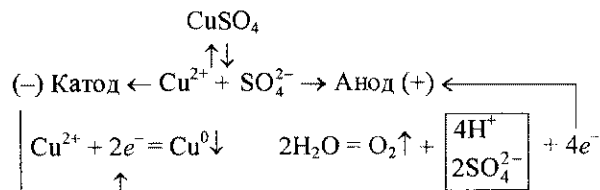
*Електроліз водного розчину  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (анод інертний):*



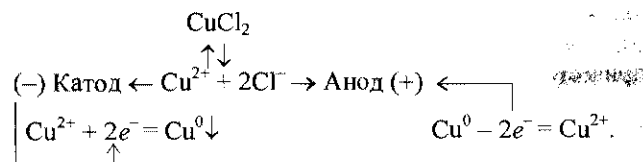
На катоді виділяється водень, а в катодному просторі нагромаджуються йони  $\text{OH}^-$ , на аноді виділяється кисень, а в анодному просторі нагромаджуються йони  $\text{H}^+$ . Нагромадження біля електродів продуктів електролізу (біля платинових електродів водню і кисню) приводить до того, що ці речовини самі спричинюють виникнення електрорушійної сили, оскільки вони здатні до іонізації. Платина, насичена воднем, веде себе як водневий електрод, а

насичена киснем — як кисневий; відповідна цьому е. р. с. напрямлена протилежно зовнішній е. р. с. Це явище називається *хімічною поляризацією*.

*Електроліз водного розчину  $\text{CuSO}_4$  (анод інертний):*



*Електроліз водного розчину  $\text{CuCl}_2$  з мідним анодом (анод розчинний):*



Електроліз із застосуванням розчинного анода застосовують для добування металів високої чистоти, а також для покриття одного металу шаром іншого.

Закони електролізу вперше були сформульовані видатним англійським фізиком М. Фарадеєм у 30-х роках XIX ст.

Згідно з *першим законом Фарадея*, маса речовини, що виділяється на електроді під час електролізу, пропорційна кількості електрики, яка пройшла крізь розчин електроліту.

За *другим законом Фарадея*, однакові кількості електрики, що проходять крізь розчини різних електролітів, під час електролізу виділяють еквівалентні кількості речовин. Це означає, що відношення мас різних речовин, виділених внаслідок проходження однієї й тієї самої кількості електрики, до їхніх еквівалентів є сталими величинами.

У разі пропускання крізь електроліт 96 500 кулонів електрики виділяється один еквівалент будь-якої речовини. Цю кількість електрики називають фарадеєм і позначають буквою  $F$ .

За другим законом Фарадея роблять різні обчислення для електрохімічних виробництв, а також безпосередньо визначають еквіваленти різних елементів.

Вивчення електролізу дало змогу порівнювати сполуки за стійкістю. Стійкі сполуки важче піддаються електролізу, ніж сполуки зі слабкими зв'язками між атомами. Досить зручно зіставляти міцність зв'язку між складовими частинами електролітів за напругою їх розкладання. Так, за величинами

напруг розкладання хлориду цинку (2,12 В) і хлориду магнію (2,92 В) можна зробити висновок, що  $\text{MgCl}_2$  міцніша сполука, ніж  $\text{ZnCl}_2$ .

### Запитання для самоконтролю

1. Умови і характер перебігу окисно-відновного процесу. Як залежить перебіг окисно-відновного процесу від реакції середовища? Наведіть приклади.
2. В якому співвідношенні перебувають стандартні е. р. с. гальванічного елемента з константою рівноваги реакції, що відбувається в ньому?
3. Перелічіть типи окисно-відновних реакцій.
4. Що таке окисно-відновний електродний потенціал системи? Чи можна визначити за табличними значеннями стандартних електродних потенціалів систем напрямки перебігу окисно-відновних реакцій? Наведіть приклади.
5. Як впливає матеріал, з якого виготовлено анод, на процес електролізу розчинів солей?

# Частина II. Неорганічна хімія

## Розділ 1

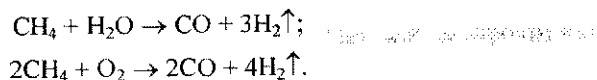
### ГІДРОГЕН ТА ВОДЕНЬ

#### § 1.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА І МЕТОДИ ДОБУВАННЯ

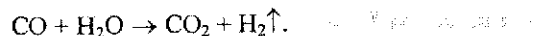
Гідроген належить до найбільш поширених елементів. У земній корі масова частка Гідрогену становить близько 1 %. В атмосфері вміст Гідрогену, що перебуває у вигляді простої речовини — водню, становить близько 0,00001 % (за масою). Близько 30 % (за об'ємом) вільного водню входить до складу вулканічного газу. Основним джерелом поповнення вмісту водню в атмосфері є виділення його під час виверження вулканів, з бурових свердловин. Близько половини маси Сонця та інших зірок припадає на Гідроген. Він входить також до складу міжзоряного газу, міститься в космічних туманностях.

На Землі основна кількість Гідрогену перебуває в зв'язаному стані. Гідроген входить до складу води (11 %), всіх тваринних і рослинних організмів, кам'яного і бурого вугілля, нафти, природного газу, багатьох мінералів.

Водень добувають, здебільшого, з природного газу. Під час нагрівання до 1000 °C суміші природного газу з водяною парою і киснем за наявності каталізатора відбуваються реакції



Ці процеси називають *пароводяною* та *кисневою конверсією метану*. Потім CO каталітично окиснюють водяною парою (конверсія оксиду карбону(II)):



Каталізатором цього процесу слугує активований  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (активаторами є  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  тощо). Суміш газів розділяють, промиваючи її водою під тиском і пропускаючи крізь розчини лугів (поглинається  $\text{CO}_2$ ).

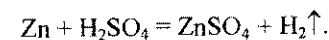
Джерелом CO для добування водню конверсією оксиду карбону(II) можуть бути також водяний та генераторний газ.

Сучасним методом добування водню високого ступеня чистоти є електроліз води, за яким добувають близько 20 % всього водню.

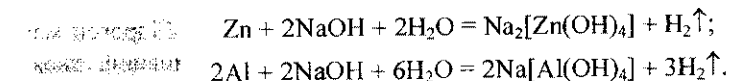
Промисловим методом добування водню є низькотемпературне охолодження коксового газу. За цим методом добувають близько 25 % водню.

Водень транспортують у сталевих балонах під підвищеним тиском.

У лабораторних умовах водень добувають в апаратах Кіппа, діючи розчином хлоридної або розбавленим розчином сульфатної кислоти на цинк:



Якщо активний метал утворює амфотерний гідроксид, то, використовуючи такий метал, можна добути водень з лужного розчину. Наприклад:



Дуже чистий водень можна добути в лабораторних умовах електролізом водних розчинів KOH або NaOH. Електроди звичайно виготовляють з листового нікелю, оскільки такий електрод не піддається корозії у розчинах лугів навіть тоді, коли він є анодом. Концентрацію розчинів лугів підбирають такою, щоб електропровідність цих розчинів була максимальною. Цій умові задовольняють 25%-й розчин NaOH і 34%-й розчин KOH.

#### § 1.2. ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ

Водень — безбарвний газ, без запаху, найлегший з усіх відомих газів. За нормальних умов маса 1 л водню становить 0,09 г. У воді водень розчиняється погано (2 об'єми водню в 100 об'ємах води за температури 0 °C і тиску 101 кПа), а в деяких металах, наприклад у нікелі, паладії, платині — добре.

Температура кипіння зрідженого водню становить  $-252,8$  °C. За температури, нижчої від критичної (для водню  $-240$  °C), він під тиском зріджується у безбарвну прозору рідину. Температура плавлення твердого водню дорівнює  $-259,2$  °C.

Атоми Гідрогену існують у вигляді трьох нуклідів: Протію  $^1\text{H}$ , Дейтерію  $^2\text{H}$  (D) і Тритію  $^3\text{H}$  (T).

Протій і Дейтерій — стабільні нукліди. Нормальний ізотопний склад природних сполук Гідрогену відповідає співвідношенню D : H = 1 : 6800 (за числом атомів). Тритій — бета-радіоактивний елемент з періодом піврозпаду 12,26 року.

У водні, що входить до складу атмосфери, міститься  $4 \cdot 10^{-15}$  ат. % Тритію, а в атмосферних опадах — близько  $3 \cdot 10^{-18}$  ат. %.

Навколо ядра атома Гідрогену обертається один електрон, тому Гідроген здатний утворювати лише двохатомні молекули. Молекули водню відрізняються великою міцністю, малими поляризованістю і масою, незначними розмірами.

Відповідно до електронної конфігурації атома Гідрогену  $1s^1$ , йому властиві як процеси, зумовлені зміщенням електрона до більш електронегативного атома, так і процеси, зумовлені притяганням іншого електрона до атома Гідрогену (прагнення створити електронний шар  $1s^2$ , наприклад у гідридах  $K^+ [H^-]$ ).

Отже, атом Гідрогену може поводитись аналогічно як елементам головної підгрупи першої групи (I A), так і елементам головної підгрупи сьомої групи (VII A). З першими його об'єднує подібність атомних спектрів, тенденція до утворення в розчині йонів  $H^+$ . Цим і пояснюється відновна активність водню, здатність витіснити неактивні метали з різних сполук, у тім числі і з розчинів солей (під тиском), взаємодіяти з неметалами.

З елементами головної підгрупи сьомої групи (галогенами) Гідроген має значно більше спільних ознак: газоподібний стан простої речовини, двохатомність, наявність ковалентних зв'язків у молекулі  $H_2$ , наявність у більшості сполук полярних зв'язків, близькість енергій іонізації  $I_H$  і  $I_G$ , в той час як  $I_{Me} \ll I_H$ . До цих ознак належать також закономірна зміна властивостей у ряду  $H - At$ , подібність властивостей гідридів і галогенідів.

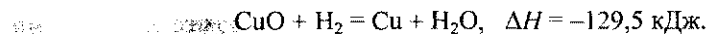
Отже, хоч Гідроген і є елементом, який не має собі подібних, за властивостями він частково подібний до лужних металів, але більш подібний до галогенів, тому в періодичній системі елементів він займає двоїсте положення (може розміщуватись у IA або VIIA групи).

Позитивна поляризованість атомів Гідрогену виявляється в його численних сполуках з ковалентним типом зв'язку. За звичайних умов серед них є гази ( $HCl$ ,  $H_2S$ ,  $N_3N$ ), рідини ( $H_2O$ ,  $HF$ ,  $HNO_3$ ), тверді речовини ( $H_3PO_4$ ,  $H_2SiO_3$ ).

На властивості сполук Гідрогену значною мірою впливає водневий зв'язок, що утворюється між молекулами цих сполук. Особливо міцний водневий зв'язок виникає між молекулами, які містять зв'язки  $F - H$ ,  $O - H$  і  $N - H$ , чим і зумовлені досить високі температури плавлення і кипіння сполук  $HF$ ,  $H_2O$ ,  $N_3N$  порівняно з іншими бінарними сполуками Гідрогену ( $HCl$ ,  $HBr$ ,  $HI$ ,  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$ ,  $PH_3$ ,  $AsH_3$ ,  $SbH_3$  тощо).

Завдяки здатності утворювати водневі зв'язки і вступати в донорно-акцепторну взаємодію,  $HF$ ,  $H_2O$ ,  $N_3N$  у рідкому стані є добрими йонізуючими розчинниками.

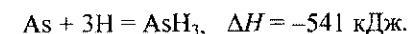
Під час нагрівання водень здатний відновлювати оксиди багатьох металів, наприклад:



Під дією на водень за низького тиску тихого електричного розряду утворюється атомарний водень:



Атомарний водень хімічно активний. Він на холоді сполучається з киснем, сіркою, азотом, фосфором, арсеном, наприклад:



Атомарний водень, стикаючись із стінками посудини, легко переходить у молекулярний стан з виділенням великої кількості теплоти, яка використовується у спеціальних водневих пальниках.

Атомарний водень може існувати близько 1 с; ця порівняно велика стійкість зумовлена тим, що зіткнення двох атомів  $H$  не приводить до утворення молекули  $H_2$ . Для цього потрібне зіткнення трьох атомів, щоб енергія, яка виділяється під час утворення молекули, передавалась третьому атому.

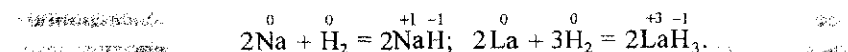
У хімічних реакціях водень поводить себе як неметал. Він горить в атмосфері кисню або повітря, хоч сам не підтримує горіння речовин, які горять у кисні. Внаслідок спалювання водню в кисні утворюється найстійкіша сполука цих речовин — вода:



Суміш водню з киснем у співвідношенні об'ємів, близькому до 2 : 1, у разі підпалювання вибухає. Така суміш називається *гримучим газом*. Стандартна ентальпія цієї реакції дорівнює  $-285,5$  кДж з розрахунку на 1 моль рідкої води, а з розрахунку на 1 моль водяної пари  $-241,8$  кДж. Під час горіння водню виділяється велика кількість теплоти; температура водневого полум'я може досягати  $2800$  °С, тому водень використовують під час зварювання і різання металів, у двигунах космічних кораблів тощо.

За низьких температур водень з киснем практично не взаємодіє, що зумовлено високою енергією активації реакції. Молекули водню і кисню дуже міцні; лише за підвищених температур кінетична енергія молекул зростає, і їх зіткнення приводить до утворення активних центрів. Реакція між воднем і киснем є розгалуженою ланцюговою реакцією.

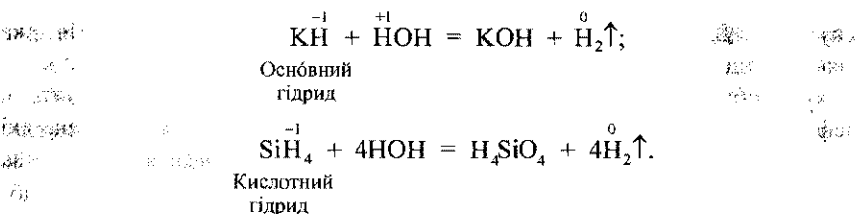
Водень, крім кисню, добре взаємодіє з іншими активними неметалами. Суміш водню з фтором вибухає навіть за дуже низьких температур ( $-253$  °С), з азотом — за наявності каталізатора і високого тиску. Водень у реакціях з активними металами виступає як окисник, а ступінь окиснення його в сполуках з металами становить  $-1$ . У цих випадках водень веде себе як типовий галоген, утворюючи сполуки, аналогічні галогенідам, — гідриди:



Ці процеси відбуваються значно важче, ніж взаємодія водню з галогенами і киснем.

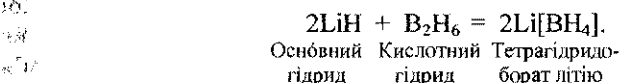
Залежно від природи відносно більш електронегативного елемента гідриди, як і галогеніди, можуть бути йонними, ковалентними та йонно-ковалентними сполуками.

Йонними є гідриди лужних і лужноземельних металів, наприклад  $\text{NaN}$  і  $\text{CaH}_2$ , які є твердими кристалічними речовинами з високими температурами плавлення. Гідриди *s*-елементів I групи періодичної системи мають структуру типу  $\text{NaCl}$ . З хімічної точки зору йонні гідриди є основними сполуками. Гідриди менш електронегативних, ніж Гідроген, неметалічних елементів, наприклад  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$ , належать до ковалентних. Відмінність у хімічній природі гідридів можна встановити за їхньою поведінкою під час гідролізу, який відбувається за окисно-відновним механізмом. Під час гідролізу виділяється водень:



Отже, під час гідролізу оснóвні гідриди утворюють луги, а кислотні — кислоти.

Оснóвні і кислотні гідриди здатні взаємодіяти між собою:



Ця реакція може відбуватися лише в неводних розчинах. Гідрид літію є донором пари електронів, оскільки передає у комплекс йон  $\text{H}^-$ , а  $\text{B}_2\text{H}_6$  є акцептором, оскільки приєднує його.

Крім солеподібних відомі також металопоподібні і полімерні гідриди. З *d*-елементами Гідроген утворює тверді розчини типу розчинів вкорінення (включення). Так, за звичайних умов в 1 об'ємі паладію розчиняється близько 900 об'ємів водню, що супроводжується збільшенням об'єму кристалічних ґраток паладію на 3,5 %, а це відповідає зростанню внутрішнього тиску в кристалі на 27,864 ГПа. За такого високого тиску, як показали розрахунки, Гідроген повинен віддавати свій електрон для забудови енергетичної зони металічного кристала, тобто у цьому разі утворюються металічні сполуки, наприклад  $\text{Pd}_2\text{H}$ . Аналогічно Гідроген може утворювати металічні сполуки і з Титаном:  $\text{Ti}_2\text{H}$ ,  $\text{TiH}$ ,  $\text{TiH}_2$ . Металічні гідриди виявляють значну електропровідність, мають металічний блиск та інші властивості металічних сполук.

Водень як проста речовина у великих кількостях застосовується в хімічній промисловості, зокрема для синтезу хлороводню, аміаку, метанолу тощо, у харчовій промисловості, в металургійній для відновлення металів із руд (добування вольфраму, молібдену, кобальту, нікелю тощо), для гідрогенізації органічних речовин.

Водень має найбільшу питому теплоту згоряння з усіх відомих видів палива. Зріджений водень використовують у ракетній техніці, атомарний водень — під час обробки тугоплавких металів тощо.

Водень застосовують для добування його сполук з металами — гідридів, які використовують як компонент ракетного палива ( $\text{LiH}$ ,  $\text{BeH}_2$ ).

У наукових дослідженнях широко використовують нуклід Гідрогену — Дейтерій. Відомо, що важка вода є ефективним сповільнювачем нейтронів в ядерних реакторах.

Використання водню має велике майбутнє. Водень може стати універсальним джерелом енергії. Одночасно вирішиться проблема охорони довкілля, оскільки під час згоряння водню утворюється тільки вода — атмосфера не забруднюється. Водень успішно можна використовувати як паливо для автотранспорту і в авіації. Нині розробляються різні варіанти «водневої енергетики».

## Запитання для самоконтролю

1. Чому Гідроген займає в періодичній системі елементів двоїсте положення? Наведіть приклади сполук, у яких водень поводить себе як типовий галоген.
2. Що таке металопоподібні і полімерні гідриди? Перелічіть їхні властивості.
3. На основі яких властивостей водень можна вважати універсальним джерелом енергії?

## Розділ 2 ЕЛЕМЕНТИ ГОЛОВНОЇ ПІДГРУПИ VII ГРУПИ (ПІДГРУПА ГАЛОГЕНІВ)

### § 2.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ПІДГРУПИ ГАЛОГЕНІВ

До VII групи належать галогени та елементи підгрупи Мангану. Між елементами цих двох підгруп простежується подібність властивостей їхніх сполук з найвищими ступенями окиснення. Істотна відмінність між елементами

тами головної і побічної підгруп VII групи виявляється в разі зіставлення простих речовин та сполук з нижчими ступенями окиснення.

До галогенів належать Флуор F, Хлор Cl, Бром Br, Йод I і Астат At. Назва «галогени» (солероди) зумовлена властивістю аналогів Флуору утворювати солі під час безпосередньої взаємодії з металами. Атоми елементів головної підгрупи VII групи мають таку будову зовнішнього електронного шару:  $s^2p^5$ . На відміну від Хлору, Брому, Йоду й Астату Флуор в усіх своїх сполуках виявляє ступінь окиснення тільки  $-1$ . Решта галогенів виявляють ступені окиснення від  $-1$  до  $+7$ .

Структура електронних оболонок атомів галогенів показує, що вони мають велику спорідненість до електрона; приєднуючи один електрон, вони перетворюються на йони  $\Gamma^-$ . Здатність приєднувати електрони характеризує галогени як типові неметали.

Найбільш електронегативним елементом з усіх галогенів (як і з усіх елементів взагалі) є Флуор. Значення електронегативностей елементів, як і здатність приєднувати електрон, від Флуору до Астату зменшується. У такій самій послідовності зростають радіуси галогенід-іонів. Тому неметалічна природа галогенів від Флуору до Астату послаблюється.

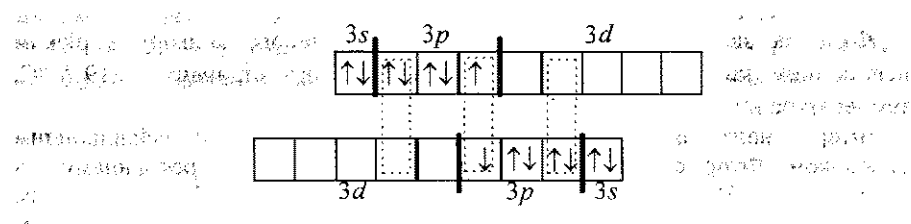
Електронні структури атомів галогенів характеризуються наявністю одного неспареного електрона в зовнішньому електронному шарі, що свідчить про здатність атомів галогенів до сполучення з іншими такими самими атомами з утворенням молекул  $L_2$ . Зіставленням величин енергій зв'язку атомів у молекулах різних галогенів встановлено, що зв'язок F—F слабкіший, ніж зв'язки Cl—Cl або Br—Br, тобто Флуор хімічно більш активний.

У табл. 10 наведено деякі властивості атомів, іонів та молекул галогенів. З електронних структур видно, що в атомах Хлору, Брому, Йоду й Астату в зовнішньому електронному шарі є вакантні  $d$ -орбіталі, тому атоми цих елементів під час сполучення між собою утворюють крім  $\sigma$ -зв'язку за участю  $p_x$ -орбіталей додаткові  $\pi$ -зв'язки за донорно-акцепторним механізмом.

Таблиця 10. Деякі властивості атомів, іонів та молекул галогенів

Назва елемента	Хімічний символ	Будова зовнішнього електронного шару атома	Енергія йонізації $E \rightarrow E^+$ , еВ	Спорідненість до електрона, еВ	Відносна електронегативність	Радіус атома, нм	Радіус йона $E^+$ , нм	Довжина зв'язку $E-E_2$ , нм	Енергія зв'язку, кДж/моль
Флуор	F	$2s^2 2p^5$	17,42	3,45	4,0	0,064	0,133	0,142	159
Хлор	Cl	$3s^2 3p^5 3d^0$	12,97	3,61	3,0	0,099	0,181	0,199	243
Бром	Br	$4s^2 4p^5 4d^0$	11,84	3,37	2,8	0,114	0,196	0,228	192
Йод	I	$5s^2 5p^5 5d^0$	10,45	3,08	2,6	0,133	0,220	0,267	151
Астат	At	$6s^2 6p^5 6d^0$	9,2	2,8	2,2	—	0,23	—	109

Так, у молекулі  $Cl_2$  має місце додаткове  $\pi$ -зв'язування, яке виникає за донорно-акцепторним механізмом за рахунок неподіленої пари електронів одного атома і вільної  $3d$ -орбіталі іншого:

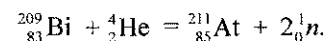


Вважається, що кратність зв'язку в молекулі  $Cl_2$  становить 1,2.  $\pi$ -Зв'язок помітно зміцнює молекулу, і тому енергія дисоціації молекули хлору  $Cl_2$  (239 кДж/моль) значно більша, ніж молекули фтору  $F_2$  (158,8 кДж/моль).

Зменшення енергії зв'язку від Хлору до Йоду можна пояснити наростанням сил відштовхування між незв'язуючими електронами, кількість яких із збільшенням протонних чисел атомів галогенів зростає.

Збільшення кількості електронних шарів приводить до зростання радіусів атомів і молекул від Флуору до Астату; в такому самому порядку посилюється дисперсійна взаємодія між молекулами. Найлегше переходить у конденсований стан астат, потім йод. Це пояснюється тим, що сили міжмолекулярного зв'язку для Астату та Йоду значно більші, ніж для Брому, Хлору й особливо для Флуору. Прості речовини астат та йод за звичайних умов тверді, бром — рідина, хлор і фтор — гази, які зріджуються за низьких температур (температура кипіння хлору  $-34,1$  °C, фтору  $-188,2$  °C).

Астат було добуто штучно під час опромінювання атомів Бісмуту  $\alpha$ -частинками:



Атоми Астату нестабільні, мають високу радіоактивність. Властивості аста-ту вивчено достатньо повно, він більше, ніж йод, наближається до металів.

## § 2.2. ВЛАСТИВОСТІ ФЛУОРУ ТА ЙОГО СПОЛУК

Флуор є найбільш електронегативним елементом, у сполуках виявляє ступінь окиснення  $-1$ . Максимальна ковалентність Флуору, як і всіх елементів 2-го періоду, дорівнює чотирьом.

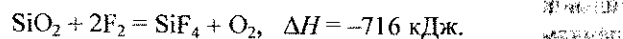
На Землі Флуор досить поширений елемент (0,02 ат. %). У вільному стані Флуор не трапляється. Із сполук Флуору найбільше значення мають HF,  $CaF_2$ ,  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$ , NaF, KF,  $KHF_2$ ,  $Na_3AlF_6$ ,  $UF_6$ . Особливо важливі такі мінерали Флуору:  $CaF_2$  — плавиковий шпат (флюорит),  $Na_3AlF_6$  — криоліт,  $3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$  — фторапатит. У природі трапляється тільки один нуклід  ${}^{19}\text{F}$ .

Фтор як просту речовину добувають електролізом розплаву  $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$  (за температури  $80\text{--}120\text{ }^\circ\text{C}$ ) або  $\text{KF} \cdot \text{HF}$  (за температури  $240\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ ). Електроліз проводять у посудині з міді або сталі, катодом може бути мідний або сталевий стержень, анодом — графітовий.

Фтор за звичайних умов — це газ світло-зеленого кольору з різким неприємним запахом. Температура плавлення фтору становить  $-219,7\text{ }^\circ\text{C}$ , температура кипіння  $-188,2\text{ }^\circ\text{C}$ .

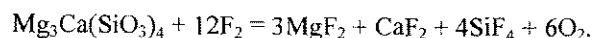
Фтор — надзвичайно хімічно активна речовина, вона є найсильнішим окисником. Фтор енергійно взаємодіє з усіма простими речовинами, за винятком  $\text{O}_2$ ,  $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$ . Ксенон горить у середовищі фтору яскравим полум'ям, при цьому утворюється сполука  $\text{XeF}_4$ . Криптон взаємодіє з фтором лише в електричному розряді. В середовищі фтору горять навіть такі речовини, як азбест і вода. У сполуках з Флуором елементи дуже часто виявляють свої найвищі ступені окиснення.

Великою енергією зв'язку  $\text{F—Si}$  зумовлений перебіг процесу



Каталізатором цієї реакції є вода. З сухим кварцом фтор не взаємодіє.

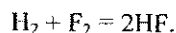
В середовищі фтору згоряє азбест з утворенням кисню, фторидів кальцію, магнію і силіцію:



З водою фтор взаємодіє надзвичайно енергійно. Внаслідок реакції утворюються фтороводень і кисень. Крім кисню можуть утворюватись також озон та  $\text{OF}_2$ .

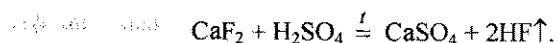
Винятково велика хімічна активність фтору зумовлена високою міцністю зв'язків, які він утворює з іншими елементами (енергія  $E$  зв'язку  $\text{H—F}$  становить  $566,1$ ,  $\text{Si—F}$  —  $582$  кДж/моль), та низькою міцністю зв'язку  $\text{F—F}$  (енергія зв'язку  $\text{F—F}$  дорівнює  $151$ ,  $\text{Cl—Cl}$  —  $233$  кДж/моль). Висока енергія зв'язків  $\text{E—F}$  зумовлена значною електронегативністю Флуору і малим розміром його атома. Низьку енергію зв'язку в молекулі  $\text{F}_2$  можна пояснити сильним відштовхуванням електронних пар, що перебувають на  $\pi$ -орбіталах, через малу довжину зв'язку  $\text{F—F}$ . Молекули  $\text{F}_2$  легко дисоціюють на атоми, тому процеси за участю  $\text{F}_2$  відбуваються надзвичайно швидко.

Фтор взаємодіє з воднем з вибухом навіть за низьких температур і в темряві (на відміну від хлору) з утворенням фтороводню:



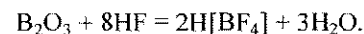
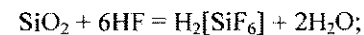
Фтороводень — безбарвний газ, надзвичайно отруйний. Температура плавлення його становить  $-83\text{ }^\circ\text{C}$ , температура кипіння  $19,5\text{ }^\circ\text{C}$ .

Найчастіше фтороводень добувають з фториду кальцію, діючи на останній малолеткою і досить сильною кислотою:



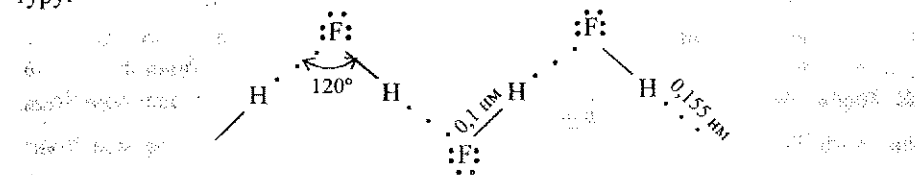
Фтороводень добре розчиняється у воді, утворюючи кислоту, яку називають фторидною, або плавиковою. Оскільки фтороводень — сильна отрута для живих організмів, його іноді застосовують для консервування анатомічних препаратів.

Фтороводень здатний роз'їдати кварц і скло, борати і силікати. Він взаємодіє із сполуками Силіцію і Бору за такими рівняннями реакцій:



Тому фтороводень та його водні розчини зберігають у поліетиленовому посуді.

Фтороводень має найбільший дипольний момент з усіх галогеноводнів ( $\mu = 0,6 \cdot 10^{-31}$  Кл · м). Це свідчить про велику полярність зв'язку  $\text{H—F}$ . Порівняно з іншими галогеноводнями фтороводень має найвищу температуру кипіння. Ці властивості зумовлені наявністю водневих зв'язків, які спричинюють асоціацію молекул  $\text{HF}$ . Енергія водневих зв'язків між молекулами  $\text{HF}$  становить близько  $42$  кДж/моль, середній ступінь полімеризації в газовій фазі за температури кипіння  $\sim 4$ . У кристалічному стані  $\text{HF}$  має ланцюгову структуру:

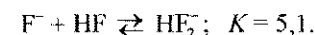
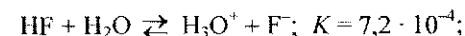


Аналогічні ланцюги ( $\angle \text{HFH} = 140^\circ$ ) існують і в полімерах фтороводню, що перебуває в газоподібному стані.

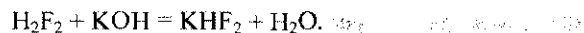
Рідкий  $\text{HF}$  — сильний йонізуючий розчинник; розчинні в ньому електроліти є основами (за винятком  $\text{HClO}_4$ ).

З водою фтороводень змішується в будь-яких співвідношеннях. Розчин, що містить  $38,2\%$   $\text{HF}$ , є азеотропною сумішшю.

Через підвищену здатність до утворення водневих зв'язків розчини фтороводню у воді мають слабкішу кислотність, ніж розчини інших галогеноводнів. У розбавлених водних розчинах встановлюється рівновага:



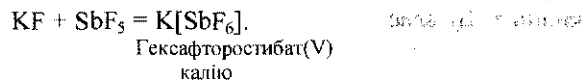
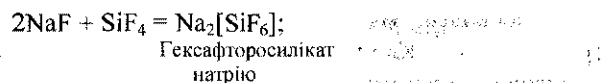
Отже,  $\text{HF}$  у водному розчині є кислотою середньої сили. У слабко розбавлених розчинах  $\text{HF}$  міститься більше аніонів  $\text{HF}_2^-$ , ніж  $\text{F}^-$ . Під час нейтралізації  $\text{HF}$  лугом  $\text{KOH}$  утворюється гідрогенфторид калію  $\text{KHF}_2$  ( $\text{KF} \cdot \text{HF}$ ):



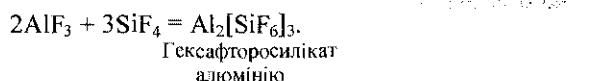
Соли фтороводню називаються фторидами. Більшість фторидів мало розчинні у воді. Добре розчинними у воді є фториди: KF, RbF, CsF, NH<sub>4</sub>F, AgF, SnF<sub>2</sub>, HgF<sub>2</sub>. Фториди, до складу яких входять елементи з вищими ступенями окиснення, як правило, сильно гідролізують. Фториди, як і фтороводень, отруйні.

Іноді фториди, подібно до оксидів, поділяють на основні, кислотні й амфотерні.

Під час взаємодії кислотних фторидів з основними утворюються комплексні сполуки, при цьому елемент кислотного фториду входить до складу комплексного аніона:



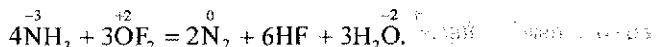
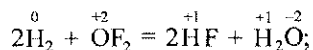
Амфотерні фториди AlF<sub>3</sub> здатні взаємодіяти як з основними, так і з кислотними фторидами:



Відомо декілька сполук Флуору з Оксигеном; стійким за кімнатної температури є лише фторид оксигену OF<sub>2</sub>. Оскільки Флуор має найбільшу електронегативність, у сполуці OF<sub>2</sub> Оксиген виявляє ступінь окиснення +2, а Флуор –1. Фторид оксигену OF<sub>2</sub> не утворює оксигеновмісних кислот. Фторид оксигену можна добути, подіявши на розбавлений (2—3%-й) розчин NaOH фтором:



OF<sub>2</sub> — сильний окисник, здатний окиснювати водень, Нітроген аміаку:



Флуор і його сполуки знаходять широке застосування. Велику кількість фтору переробляють на гексафторид урану, який використовують для розділення ізотопів Урану. Багато фтору йде на фторування органічних сполук, синтез різних холодоагентів (фреонів), добування фторопластів, зокрема

тефлону. Суміш зріджених фтору, кисню та озону (до 60 % O<sub>3</sub>) є енергійним окисником ракетних палив.

Плавинову (фторидну) кислоту використовують для травлення скла і видалення піску з металічного литва, для розкладання різних силікатів, у хімічному аналізі.

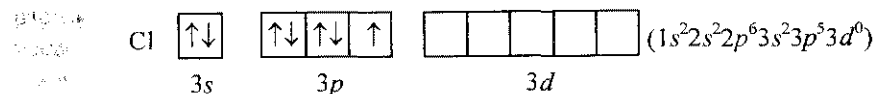
Різні флуоровмісні сполуки застосовують для боротьби з шкідниками сільського господарства. Використовується фтор також для виготовлення хімічної зброї (зоман, зарин та V<sub>x</sub>-гази).

Велика кількість фторопатиту йде на виробництво мінеральних добрив. Побічним продуктом цього процесу є HF.

В багатьох органічних синтезах як активний каталізатор використовують фторид бору BF<sub>3</sub> (активна кислота Льюїса).

### § 2.3. ХЛОР У ПРИРОДІ. ДОБУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ХЛОРУ

Електронна формула та схема електронної будови атома Хлору



свідчать про наявність вакантних 3d-орбіталей, що істотно відрізняє його від інших типових елементів VII групи. Максимальна ковалентність Хлору дорівнює шести (за рахунок 3s-, 3p<sub>x</sub>-, 3p<sub>y</sub>-, 3p<sub>z</sub>-, 3d<sub>z<sup>2</sup></sub>- і 3d<sub>x<sup>2</sup>-y<sup>2</sup></sub>-орбіталей). За такої ковалентності найстійкішим є sp<sup>3</sup>-гібридизований стан, стабілізований двома нелокалізованими π-зв'язками.

Хлор — типовий неметал. Як для сильно електронегативного елемента для Хлору характерний ступінь окиснення –1 (HCl, NaCl, KCl тощо). У сполуках із більш електронегативними елементами — Флуором, Оксигеном, Нітрогеном — Хлор виявляє позитивні ступені окиснення: +1 (гідрохлорити NaClO, KClO тощо), +3 (хлорити KClO<sub>2</sub>, NaClO<sub>2</sub> тощо), +5 (хлорати KClO<sub>3</sub>, NaClO<sub>3</sub>), +7 (перхлорати KClO<sub>4</sub>, NaClO<sub>4</sub>).

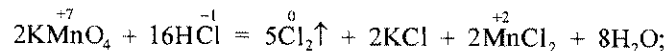
Хлор належить до досить поширених елементів (0,02 ат. %). Трапляється він у зв'язаному стані у вигляді хлоридів — солей хлоридної кислоти. Найпоширенішими мінералами Хлору є кам'яна сіль NaCl (галіт), сильвін KCl, сильвініт KCl · NaCl, карналіт KCl · MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O. Велика кількість хлоридів міститься в морській воді, входить до складу живих організмів.

У природних сполуках Хлор перебуває у вигляді нуклідів <sup>35</sup>Cl (75,53 %) і <sup>37</sup>Cl (24,47 %). Радіоактивні нукліди <sup>33</sup>Cl, <sup>34</sup>Cl, <sup>36</sup>Cl, <sup>38</sup>Cl і <sup>39</sup>Cl добуто штучно.

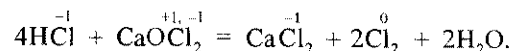
Хлор — елемент, необхідний для підтримки життєдіяльності живих організмів. Хлорид натрію NaCl входить до складу плазми крові, хлоридна кислота є складовою частиною шлункового соку.



У промисловості хлор як просту речовину добувають електролізом водного розчину хлориду натрію. Невеликі кількості хлору можна добути в лабораторних умовах, окиснюючи хлороводень або хлориди за наявності кислоти. Здебільшого окисниками є оксиди або солі металів у вищих ступенях окиснення:



Хлор у лабораторних умовах добувають в апараті Кіппа з хлоридної кислоти і хлорного вапна (як окисника):

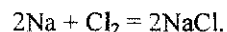


Молекула хлору  $\text{Cl}_2$  досить міцна (енергія її дисоціації становить 239 кДж/моль) за рахунок додаткового  $\pi$ -зв'язування. Розщеплення молекули  $\text{Cl}_2$  на атоми стає помітним лише за температури вищої від 1000 °C або в разі прямого сонячного освітлення.

Хлор — жовто-зелений газ з різким запахом, температура плавлення його становить  $-101$  °C, температура кипіння  $-34$  °C, отруйний. Вдихання хлору спричинює подразнення слизових оболонок. Хлор добре розчиняється у воді. За наявності  $\text{NaCl}$  розчинність хлору знижується. Хлорна вода (розчин хлору у воді) зберігає запах і забарвлення газоподібного хлору. Під час розчинення хлору у воді відбувається його гідратація; гідрат хлору  $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  можна виділити у вигляді зелено-жовтих кристалів у процесі охолодження хлорної води.

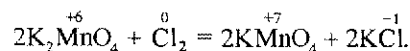
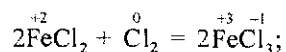
Хлор — активний окисник. Він енергійно взаємодіє з металами і більшістю неметалів (за винятком  $\text{C}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$  та інертних газів), легко окиснює різні складні сполуки. Відновні властивості виявляє лише під час взаємодії з фтором.

Реакція сполучення хлору з металами супроводжується виділенням великої кількості теплоти:



Сухий хлор не взаємодіє з залізом, тому його зберігають у сталевих балонах. Такі прості речовини, як білий фосфор, стибій, в середовищі хлору самозаймаються за звичайної температури. Після попереднього нагрівання у середовищі хлору загоряється навіть мідь.

Нижче наведено рівняння реакцій, в яких хлор виявляє властивості окисника:



Хлор вступає також у реакції самоокиснення-самовідновлення, перебігові яких сприяє лужне середовище:



За кімнатної температури без освітлення хлор з воднем не взаємодіє, а в разі освітлення чи нагрівання хлор реагує з воднем з вибухом, що зумовлено ланцюговим механізмом цієї реакції.

## § 2.4. ХЛОРОВОДЕНЬ. ХЛОРИДИ

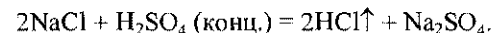
Для Хлору ступінь окиснення  $-1$  є найстійкішим, він виявляється в хлорводні і хлоридах.

Хлороводень за звичайних умов — це безбарвний газ з температурою кипіння  $-84,9$  °C і температурою плавлення  $-114,2$  °C, з різким запахом, добре розчиняється у воді (1 об'єм  $\text{H}_2\text{O}$  за температури  $20$  °C поглинає близько 450 об'ємів  $\text{HCl}$ ). Водний розчин  $\text{HCl}$  — сильна кислота, яка називається хлоридною (соляною) кислотою, солі цієї кислоти називаються хлоридами.

Як сильна кислота  $\text{HCl}$  широко використовується в техніці, медицині, промисловості. У промисловості  $\text{HCl}$  добувають синтезом із простих речовин:



Значно меншу кількість  $\text{HCl}$  у промисловості добувають за реакцією



Хлороводень, добутий за одним із розглянутих методів, розчиняють у воді. Концентрована хлоридна кислота містить близько 37 %  $\text{HCl}$ , густина її становить  $1,19$  г/см<sup>3</sup>. Таку кислоту інакше називають димучою хлоридною кислотою. Транспортують її у великих скляних бутлях.

Солі хлоридної кислоти добре розчиняються у воді, за винятком солей аргентуму  $\text{AgCl}$ , купрум(I)  $\text{CuCl}$ , плюмбуму  $\text{PbCl}_2$ , талію(I)  $\text{TlCl}$  та меркурію(I)  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .

Властивості хлоридів залежно від характеру хімічного зв'язку закономірно змінюються за групами і періодами періодичної системи, наприклад:

Елемент	Na	Mg	Al	Si	P	S
Хлорид	$\text{NaCl}$	$\text{MgCl}_2$	$\text{AlCl}_3$	$\text{SiCl}_4$	$\text{PCl}_5$	$\text{SCl}_4$
Хімічна природа	Оснóвні		Амфотерні	Кислотні		

Хлориди з йонним зв'язком між атомами — це кристалічні речовини з високими температурами плавлення, з ковалентним — гази, рідини або легко-

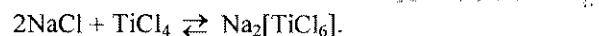
плавкі тверді речовини, хлориди з йонно-ковалентним зв'язком займають проміжне положення.

Оснóвні хлориди не гідролізують на відміну від кислотних, які гідролізують практично повністю:



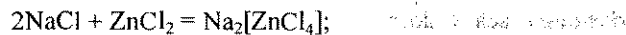
Кислотні хлориди називаються хлорангідридами.

Оснóвні і кислотні хлориди здатні взаємодіяти між собою; оснóвні хлориди є донорами пар електронів за рахунок йонів  $\text{Cl}^-$ , кислотні хлориди — акцепторами пар електронів, наприклад:

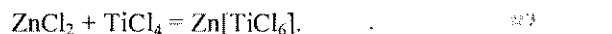


Гексахлоротитанат натрію

Амфотерні хлориди взаємодіють як з кислотними, так і з оснóвними хлоридами:



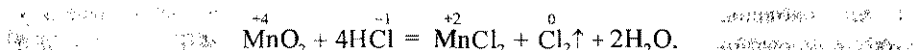
Тетрахлороцинкат натрію



Гексахлоротитанат цинку

Йони Хлору  $\text{Cl}^-$ , як зазначалось раніше і видно з наведених реакцій, є добрими донорами електронів.

Під час взаємодії з сильними окисниками хлоридна кислота виявляє відновні властивості, наприклад:

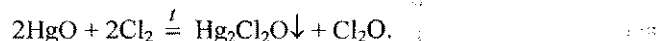


## § 2.5. ОКСИГЕНОВМІСНІ СПОЛУКИ ХЛОРУ

Хлор безпосередньо з киснем не взаємодіє, що зумовлено невеликою енергією зв'язку  $\text{Cl}-\text{O}$  і неможливістю використати високі температури для здійснення такої реакції, оскільки для неї  $\Delta S < 0$ .

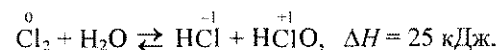
Непрямим способом добуто ряд сполук Хлору з Оксигеном, але всі вони нестійкі. За температури  $25^\circ\text{C}$  порівняно стійкими є такі оксигеновмісні сполуки Хлору:  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{ClO}_2$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ . З оксигеновмісних сполук Хлору найстійкішими є солі оксигеновмісних кислот, найменш стійкими — оксиди і кислоти.

Оксид хлору(I)  $\text{Cl}_2\text{O}$  можна добути за реакцією



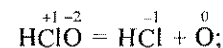
$\text{Cl}_2\text{O}$  — темно-жовтий дуже вибухонебезпечний газ з різким запахом, температура плавлення його становить  $-116^\circ\text{C}$ , температура кипіння  $-2^\circ\text{C}$ ; отруйний, за кімнатної температури повільно розкладається на  $\text{O}_2$  та  $\text{Cl}_2$ . Молекула  $\text{Cl}_2\text{O}$  полярна, має кутову форму,  $\angle \text{ClOCl}$  дорівнює  $111^\circ$ , довжина зв'язку  $\text{O}-\text{Cl}$  становить  $0,170$  нм,  $\mu = 0,3 \cdot 10^{-29}$  Кл · м. Під час розчинення  $\text{Cl}_2\text{O}$  у воді утворюється кислота  $\text{HClO}$ , яка називається гіпохлоритною.

Гіпохлоритну кислоту можна добути гідролізом хлору:

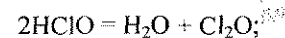


Гідроліз хлору є реакцією самоокиснення-самовідновлення. Гіпохлоритна кислота  $\text{HClO}$  — дуже слабка, слабкіша за  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $K = 5 \cdot 10^{-8}$ ) і надзвичайно нестійка. Розбавлений розчин її поступово розкладається, в цьому разі відбуваються перетворення, які можна розділити на три типи:

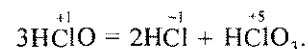
1) реакція внутрішньомолекулярного окиснення-відновлення:



2) реакція розкладу:

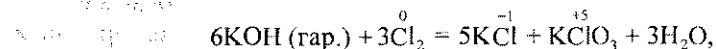
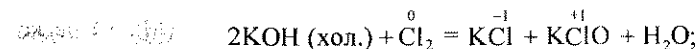


3) реакція самоокиснення-самовідновлення:



Кожному типу перетворень відповідають певні умови, змінюючи які, можна провести реакцію практично цілком у якому-небудь одному напрямку. Під дією світла відбувається реакція згідно з рівнянням (1), за наявності зневоднювальних сполук — реакція (2), у разі нагрівання — реакція (3).

Тому під час пропускання хлору в холодний і гарячий розчини гідроксиду калію реакції відбуваються за різними рівняннями:

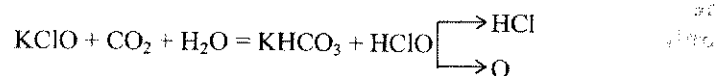


тобто в гарячому розчині  $\text{KOH}$  замість гіпохлориту калію  $\text{KClO}$  утворюється хлорат  $\text{KClO}_3$ .

Гіпохлоритна кислота — сильний окисник. Завдяки утворенню  $\text{HClO}$  під час взаємодії хлору з водою виявляються вибілювальні властивості хлору (сухий хлор не вибілює).

Вибілювальні властивості суміші розчинів солей гіпохлоритної  $\text{HClO}$  і хлоридної  $\text{HCl}$  кислот, що носить назву «жавелевої води», зумовлюються

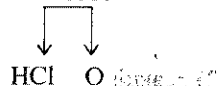
розкладанням гіпохлориту калію під дією оксиду карбону(IV), що міститься у повітрі:



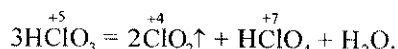
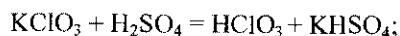
Внаслідок взаємодії хлору з гідроксидом кальцію утворюється хлорне, або білильне, вапно — змішана сіль хлоридної і гіпохлоритної кислот:



Хлорне вапно — це білий порошок з різким запахом, має сильні окиснювальні властивості. Його використовують для вибілювання тканин, паперу, для дезінфекції. Під дією оксиду карбону(IV) у вологому повітрі хлорне вапно розкладається з виділенням гіпохлоритної кислоти HClO, яка і вибілює рослинні волокна:



Оксид хлору(IV) ClO<sub>2</sub> добувають за реакцією

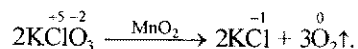


Ця реакція є реакцією самоокиснення-самовідновлення; вона доводить, що кислота HClO<sub>3</sub> — сполука нестійка.

Солі хлоратної кислоти HClO<sub>3</sub> називаються хлоратами. Майже всі хлорати добре розчиняються у воді, отруйні. Найширше застосовується хлорат калію (бертолетова сіль) KClO<sub>3</sub>.

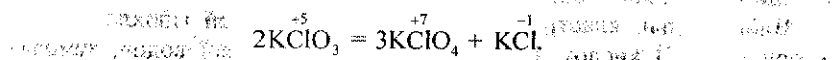
Окиснювальні властивості хлоратів у розчині, на відміну від HClO<sub>3</sub>, виявляються слабо.

Хлорат калію під час нагрівання за наявності каталізатора (MnO<sub>2</sub>) легко розкладається:

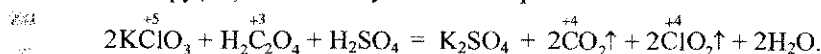


Суміші бертолетової солі з різними горючими речовинами здатні вибухати під впливом удару. Тому бертолетову сіль застосовують для виготовлення запалів, у піротехніці, сірниковій промисловості.

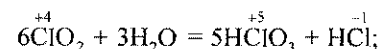
У разі нагрівання хлорату калію без каталізатора він розкладається згідно з рівнянням



Оксид хлору(IV) можна добути також за реакцією



Цей газ має жовто-зелене забарвлення, різкий запах, температуру кипіння 11 °С, температуру плавлення –59 °С, отруйний, здатний вибухати. Молекула ClO<sub>2</sub> має кутову будову (∠ OClO = 117°), довжина зв'язку Cl—O становить 0,149 нм; молекула ClO<sub>2</sub> полярна, її дипольний момент μ = 0,59 · 10<sup>-29</sup> Кл · м. Оксид хлору(IV) — сильний окисник. З водою і лугом взаємодіє з утворенням відповідно кислот і солей:

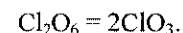


Обидві реакції є реакціями диспропорціонування.

Дією озону на ClO<sub>2</sub> добувають оксид хлору(VI):



який є темно-червоною рідиною з температурою плавлення 3,5 °С. За кімнатної температури оксид хлору(VI) димить на повітрі. Рідкий оксид хлору(VI) — діамантний, а газова фаза над ним — парамагнітна, з цього можна зробити висновок, що за кімнатної температури відбувається деполімеризація:



Під час взаємодії Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub> з водою і лугами йде реакція диспропорціонування:



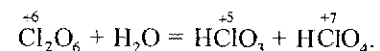
Внаслідок реакції утворюється суміш хлорату і перхлорату калію, останній погано розчиняється у воді.

Перхлорат калію — це сіль перхлоратної кислоти HClO<sub>4</sub>. Перхлорати утворюються легше, ніж відповідна кислота.

Перхлоратну кислоту добувають, діючи на перхлорат калію або натрію концентрованою сульфатною кислотою:



Її можна добути також під час взаємодії оксиду хлору(VI) з водою:



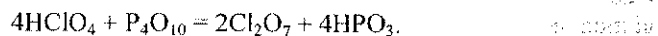
У цьому разі вона перебуває в суміші з хлоратною кислотою. HClO<sub>4</sub> — досить рухлива рідина з температурою плавлення –101 °С. У чистому вигляді її добувають, переганяючи за низького тиску суміш перхлорату і H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Перхлоратна кислота  $\text{HClO}_4$  необмежено розчиняється у воді, концентрована  $\text{HClO}_4$  (> 72 %) димить на повітрі, вона є найсильнішою з усіх відомих кислот.

Солі  $\text{HClO}_4$ , за винятком  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{RbClO}_4$ ,  $\text{CsClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ , добре розчиняються у воді.

Перхлоратна кислота слабкіший окисник, ніж хлоратна.

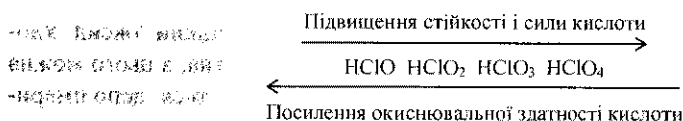
Ангідрид перхлоратної кислоти  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  можна добути внаслідок взаємодії цієї кислоти з ангідридом фосфатної кислоти:



Оксид хлору(VII)  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  — оліїста безбарвна рідина з температурою плавлення  $-90^\circ\text{C}$  і температурою кипіння  $83^\circ\text{C}$ . Будова молекули  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  має форму двох пірамід  $\text{ClO}_3$ , які сполучені вершинами через атом Оксигену.

$\text{Cl}_2\text{O}_7$  значно стійкіший, ніж  $\text{Cl}_2\text{O}$  і  $\text{ClO}_2$ , у разі нагрівання здатний вибухати. Під час розчинення  $\text{Cl}_2\text{O}_7$  у воді утворюється перхлоратна кислота  $\text{HClO}_4$ .

Порівнюючи окиснювальні кислоти хлору за окиснювальними властивостями і силою, можна зробити висновок: зі збільшенням ступеня окиснення Хлору сила кислоти зростає, а окиснювальна здатність зменшується:



## § 2.6. БРОМ. ЙОД. ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК БРОМУ І ЙОДУ

Бром і Йод — повні аналоги. Завдяки наявності одного неспареного електрона на останньому енергетичному рівні ( $s^2p^5$ ) Бром і Йод дуже подібні до Флуору і Хлору. У сполуках Бром і Йод виявляють ступені окиснення  $-1$ ,  $0$ ,  $+1$ ,  $+3$ ,  $+5$ , стійкими є також сполуки Йоду(VII). Однак найбільш характерними є ступені окиснення  $-1$  і  $+5$ .

Бром і Йод досить поширені елементи на Землі. Атомний вміст Брому дорівнює  $3 \cdot 10^{-5}$ , Йоду —  $10^{-4}$  %.

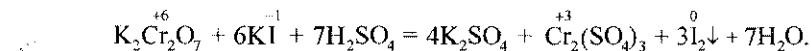
Бром і Йод трапляються у морській воді, у водах деяких озер у вигляді бромідів калію, магнію, натрію; Йод здебільшого нагромаджується у тканинах деяких водоростей. Значна кількість Йоду є в підземних бурових водах; у вигляді солей  $\text{KIO}_3$  і  $\text{KIO}_4$  він міститься у покладах селітри в Чилі і Болівії.

В організм людей і тварин Йод надходить з водою та рослинною їжею і накопичується в основному у щитовидній залозі. У разі нестачі Йоду розвивається захворювання — зоб. Щоб запобігти йому, необхідно добавляти у воду для пиття йодовмісні сполуки.

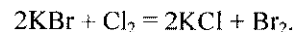
У разі вдихання простої речовини броду подразнюються слизові оболонки. Бром спричинює появу опіків і виразок на шкірі. У разі отруєння бромом рекомендується вдихати пару діетилового етеру та етанолу.

Розчинність простих речовин броду і йоду у воді порівняно невелика, краще вони розчиняються в органічних розчинниках. За наявності розчинів  $\text{KBr}$  та  $\text{KI}$  розчинність броду і йоду зростає, що пояснюється хімічною взаємодією броду і йоду з відповідними галогенідами, внаслідок якої утворюються полігалогеногалогеніди типу  $\text{Kl}_3$ ,  $\text{Kl}_5$  і навіть  $\text{Kl}_6$ .

Бром і йод можна добути аналогічно хлору окисненням бромоводню та йодоводню різними окисниками, наприклад:



Оскільки хлор сильніший окисник, під час добування броду і йоду часто використовують хлор:



Витіснення броду та йоду хлором застосовують не тільки в лабораторних, а й у заводських масштабах.

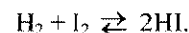
Йод добувають з йодидів, що містяться в нафтових водах, фільтруючи їх крізь шар хлориду аргентуму. Оскільки розчинність  $\text{AgI}$  нижча, ніж  $\text{AgCl}$ , то розчинні йодиди внаслідок взаємодії з сіллю Аргентуму, осаджуються:



Розкладаючи йодид аргентуму, добувають вільний йод.

Бром і йод — сильні окисники. Оскільки в ряду  $\text{Br}—\text{I}—\text{At}$  спорідненість до електрона зменшується, в цьому ряду зменшується також і окиснювальна здатність простих речовин. Про це свідчить зіставлення величин їхніх стандартних потенціалів (див. табл. 8).

Послаблення окиснювальної здатності яскраво виявляється під час взаємодії галогенів з воднем. Так, фтор реагує з вибухом навіть на холоді (за температури  $-253^\circ\text{C}$ ),  $\text{HBr}$  може утворюватись із простих речовин лише в разі достатнього нагрівання, а  $\text{HI}$  — в разі такого сильного нагрівання, що значна його частина піддається термічному розкладанню:

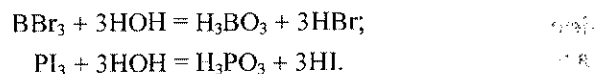


Бром і йод здатні безпосередньо сполучатися з металами і неметалами, але менш активно, ніж хлор і фтор.

Так, бром реагує з алюмінієм досить повільно, з деяким експозиційним періодом. Бром і йод активно взаємодіють з фосфором, бором, силіцієм: з фтором і хлором утворюють сполуки  $\text{BrF}_3$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{IF}_7$ ,  $\text{ICl}$ ,  $\text{ICl}_3$ , які виявляють властивості чистих галогенів.

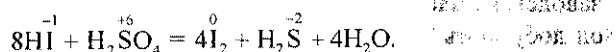
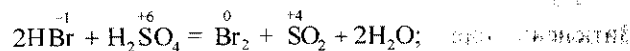
Бромоводень і йодоводень — гази, які добре розчиняються у воді. Їхні водні розчини є сильними кислотами — бромідна і йодидна кислоти. Солі бромідної і йодидної кислот називаються бромідами і йодідами.

Броміди і йодиди, подібно до фторидів і хлоридів, можуть бути основними, амфотерними і кислотними. Кислотні броміди і йодиди здатні гідролізувати повністю:



Більшість бромідів та йодидів добре розчиняється у воді. Винятком є  $\text{AgBr}$ ,  $\text{AgI}$ ,  $\text{CuBr}$ ,  $\text{CuI}$ ,  $\text{PbBr}_2$ ,  $\text{PbI}_2$  і деякі інші.

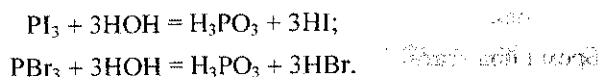
У ряду  $\text{HF}—\text{HCl}—\text{HBr}—\text{HI}$  сила кислот зростає. Причина цього стає зрозумілою при зіставленні енергій та довжин зв'язків у молекулах (табл. 11). У такій самій послідовності зменшується стійкість молекул кислот і збільшується їхня відновна активність. Наприклад,  $\text{HF}$  і  $\text{HCl}$  з концентрованою сульфатною кислотою не взаємодіють,  $\text{HBr}$  відновлює  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до  $\text{SO}_2$ , а  $\text{HI}$  навіть до  $\text{H}_2\text{S}$ :



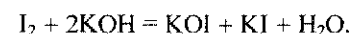
Таблиця 11. Деякі характеристики галогеноводнів

Формула сполуки	Довжина зв'язку, нм	Енергія зв'язку, кДж/моль	Ступінь дисоціації 0,1 н водного розчину
$\text{HF}$	0,091	566,1	0,08
$\text{HCl}$	0,127	431,4	0,926
$\text{HBr}$	0,141	366,5	0,935
$\text{HI}$	0,170	298,4	0,950

Тому на відміну від  $\text{HF}$  і  $\text{HCl}$  бромоводень і йодоводень добувають гідролітичним розкладанням бромідів і йодидів фосфору, а не взаємодією бромідів і йодидів калію з концентрованою  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

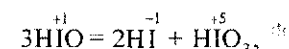


Для Брому і Йоду також відомі оксигеновмісні сполуки, в яких галогени виявляють ступені окиснення +1, +3, +5, +7. Так, під час взаємодії галогенів з холодними розчинами лугів утворюється суміш галогенідів і солей гіпогалогенітних кислот  $\text{HOX}$ :

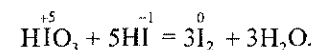


Кислоти  $\text{HBrO}$  та  $\text{HIO}$ , що називаються гіпобромітною і гіпоїодитною, у вільному стані нестійкі, дуже швидко розкладаються, належать до слабких кислот. У ряду  $\text{HClO}—\text{HBrO}—\text{HIO}$  їх сила зменшується.

Кислоти  $\text{HBrO}$  і  $\text{HIO}$  у водному розчині піддаються диспропорціонуванню (особливо швидко ця реакція йде для  $\text{HIO}$ ):



а далі процес відбувається з утворенням вільного йоду:



Кислоти  $\text{HClO}$ ,  $\text{HBrO}$ ,  $\text{HIO}$  належать до сильних окисників:

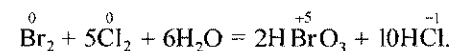


Окиснювальна активність кислот у ряду  $\text{HClO}—\text{HBrO}—\text{HIO}$  послаблюється.

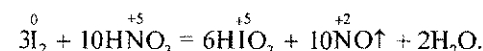
Солі  $\text{HBrO}$  та  $\text{HIO}$  називаються гіпобромітами та гіпоїодитами, вони стійкіші, ніж відповідні кислоти. У водних розчинах за кімнатної температури ці солі піддаються повільному диспропорціонуванню, в разі нагрівання швидкість реакції зростає:



Бромат калію  $\text{KBrO}_3$  та йодат калію  $\text{KIO}_3$  — солі броматної та йодатної кислот. Броматну  $\text{HBrO}_3$  та йодатну  $\text{HIO}_3$  кислоти можна добути окисненням бромної або йодної води хлором:



Йодатну кислоту добувають також окисненням йоду концентрованою нітратною кислотою:



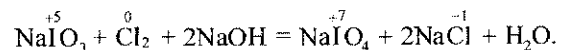
У вільному стані броматна кислота нестійка, вона розкладається на  $\text{Br}_2$ ,  $\text{O}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . Йодатна кислота  $\text{HIO}_3$  — стійка кристалічна сполука, розкладається лише під час нагрівання з утворенням йодатного ангідриду  $\text{I}_2\text{O}_5$  і  $\text{H}_2\text{O}$  (для  $\text{HClO}_3$  та  $\text{HBrO}_3$  ангідридів не виявлено). Йодатний ангідрид виявляє окиснювальні властивості, у разі нагрівання до температури  $300^\circ\text{C}$  розкладається на йод і кисень.

Кислоти  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HBrO}_3$ ,  $\text{HIO}_3$  належать до сильних одноосновних кислот.  $\text{HClO}_3$  дисоціює практично повністю, константа дисоціації  $\text{HIO}_3$  дорівнює 0,2.

У ряду  $\text{HClO}_3\text{—HBrO}_3\text{—HIO}_3$  сила кислот послаблюється. В такій самій послідовності послаблюються й окиснювальні властивості цих кислот.

Бромати і йодати — сильні окисники, особливо їх окиснювальна здатність зростає у разі нагрівання.

Окисненням йодатів хлором у лужному середовищі добувають солі періодатної кислоти:

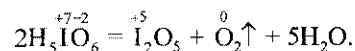


Періодатна кислота кристалізується з водного розчину з двома молекулами води  $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Практично добуто солі  $\text{Na}_5\text{IO}_6$  та  $\text{Ag}_5\text{IO}_6$ , тому можна вважати, що  $\text{HIO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  не кристалогідрат, а ортоперіодатна кислота  $\text{H}_5\text{IO}_6$ .

Йон  $\text{IO}_6^{2-}$  має форму октаедра, в центрі якого розміщений атом Йоду.  $\text{H}_5\text{IO}_6$  — безбарвна кристалічна сполука, розчинна у воді, з температурою плавлення  $122^\circ\text{C}$ .

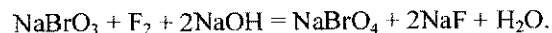
Кислотні властивості періодатної кислоти  $\text{HIO}_4$  значно слабкіші, а окиснювальні — сильніші, ніж перхлоратної кислоти  $\text{HClO}_4$ . Оксид йоду(VII)  $\text{I}_2\text{O}_7$  не добуто. Під час нагрівання  $\text{H}_5\text{IO}_6$  розкладається:



Сполуки бром(VII) добуто недавно окисненням бромату калію фторидом ксенону(II):



Внаслідок взаємодії броматів із вільним фтором також утворюються сполуки Бром(VII) з найвищим ступенем окиснення:



Сполуки Бром(VII) і Йод(VII) знаходять широке застосування. У більшості органічних синтезів використовуються бром та йод, бромід і йодид фосфору, йодоводень. Бромід аргентуму застосовується у фотосправі.

Із солей бромидної  $\text{HBr}$  кислоти важливим є бромід натрію, який використовується у медицині як заспокійливий засіб для лікування нервових хвороб. Під назвою «білий йод» у медицині застосовуються також йодиди натрію і калію.

### Запитання для самоконтролю

1. Чому енергія дисоціації молекули хлору значно більша за енергію дисоціації молекули фтору?

2. Як змінюються властивості галогенів у підгрупі зверху вниз?
3. Охарактеризуйте зміну властивостей хлоридів за групами і періодами періодичної системи залежно від характеру хімічного зв'язку.
4. Як змінюються сила оксигеновмісних кислот Хлору та їх окиснювальні властивості із збільшенням ступеня окиснення Хлору?
5. Напишіть рівняння реакцій гідролізу кислотних бромідів і йодидів.
6. Як змінюється сила галогеноводневих кислот? Наведіть приклади.

## Розділ 3

### ЕЛЕМЕНТИ ГОЛОВНОЇ ПІДГРУПИ VI ГРУПИ (ПІДГРУПА ОКСИГЕНУ)

#### § 3.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ПІДГРУПИ ОКСИГЕНУ

До шостої групи входять елементи головної і побічної підгруп. До головної підгрупи належать: Оксиген O, Сульфур S, Селен Se, Телур Te і радіоактивний елемент Полоній Po, до побічної — Хром Cr, Молібден Mo і Вольфрам W. Елементи головної та побічної підгруп подібні за властивостями їхніх сполук з найвищими ступенями окиснення й істотно відрізняються за властивостями сполук з нижчими ступенями окиснення та простих речовин.

Атоми елементів головної підгрупи у зовнішньому електронному шарі містять  $s^2p^4$ -електрони. Атом Оксигену відрізняється від атомів інших елементів цієї підгрупи відсутністю  $d$ -підрівня на останньому енергетичному рівні, тому він, як правило, може виявляти ковалентність, що дорівнює двом, за винятком таких сполук, як  $\text{O}_3$ ,  $\text{CO}$  тощо. На відміну від Оксигену, Сульфур, Селен, Телур, Полоній можуть виявляти ковалентність не тільки два, а й чотири і шість. Це пояснюється тим, що число неспарених електронів в атомах цих елементів може збільшуватись за рахунок розпаровування  $s$ - і  $p$ -електронів з переходом їх на  $d$ -орбіталі зовнішнього електронного шару.

Оскільки атом Оксигену містить тільки два неспарені електрони, він може лише двояко сполучатись у молекули:  $\text{O—O}$  і  $\text{O—O—O}$  й утворювати тільки дві алотропні видозміни: кисень та озон. Сульфур, Селен і Телур утворюють по декілька простих речовин, тому що їх атоми під час збудження можуть містити по шість неспарених електронів і число варіантів зв'язку між однаковими атомами в них значно більше, ніж у атома Оксигену. Так, для Сульфуру відомі октаедрична, моноклінна і пластична модифікації. Останнім часом добуто зелену, червону й оранжеву сірку. Аналогічні властивості

виявляють Селен, Телур і Полоній, утворюючи по декілька алотропних видозмін.

У табл. 12 наведено деякі властивості Оксигену та його аналогів. У разі переходу від Оксигену до Полонію радіуси їхніх атомів збільшуються, а енергія йонізації та відносна електронегативність — зменшуються. Тому найближче до металів слід розміщувати Полоній. Всі інші елементи цієї групи — неметали. Активність їх як неметалів від Оксигену до Телуру послаблюється. Одночасно від Сульфуру до Полонію послаблюється здатність виявляти негативний ступінь окиснення, який у сполуках з металами і Гідрогеном, як правило, дорівнює  $-2$ .

Таблиця 12. Деякі властивості елементів та простих речовин головної підгрупи VI групи

Назва елемента	Хімічний символ	Будова зовнішнього електронного шару атома	Радіус атома, нм	Радіус йона $E^{2-}$ , нм	Енергія йонізації $E \rightarrow E^+$ , еВ	Відносна електронегативність	Температура плавлення, °C
Оксиген	O	$2s^2 2p^4$	0,066	0,136	13,62	3,50	-218,8
Сульфур	S	$3s^2 3p^4 3d^0$	0,104	0,182	10,36	2,6	119,3 (ромб.)
Селен	Se	$4s^2 4p^4 4d^0$	0,117	0,193	9,75	2,5	217 (гекс.)
Телур	Te	$5s^2 5p^4 5d^0$	0,137	0,211	9,01	2,1	449,8
Полоній	Po	$6s^2 6p^4 6d^0$	0,137	—	8,43	—	254

### § 3.2. ОКСИГЕН ТА КИСЕНЬ. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА І МЕТОДИ ДОБУВАННЯ КИСНЮ

Оксиген — найпоширеніший елемент у земній корі, його вміст становить 47 мас. %, або 55 ат. %. Кисень — проста речовина, утворена Оксигеном, міститься в атмосферному повітрі, у зв'язаному стані Оксиген входить до складу води, кварцу, силікатів, алюмосилікатів, сполук тваринного і рослинного походження.

Вперше кисень у чистому вигляді добув шведський хімік К. В. Шеєле (1772 р.), а в 1774 р. англійський хімік Д. Прістлі добув його з оксиду ртуті(II).

До складу природного Оксигену входять три стабільні нукліди  $^{16}\text{O}$  (99,76 %),  $^{17}\text{O}$  (0,04 %) і  $^{18}\text{O}$  (0,2 %).

У вільному стані кисень  $\text{O}_2$  міститься у повітрі. Крім  $\text{O}_2$  у верхніх шарах атмосфери є проста речовина Оксигену озон  $\text{O}_3$ , максимальна концентрація якого зафіксована на висоті близько 25 км від поверхні Землі. Цей озонівий

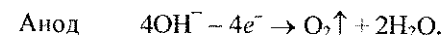
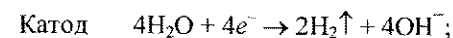
шар утворився з  $\text{O}_2$  під дією ультрафіолетового проміння. Він має дуже важливе значення, оскільки затримує жорстке (короткохвильове) сонячне проміння, тривала дія якого смертельно небезпечна для всіх живих організмів.

Кисень можна добути з повітря або розкладанням сполук Оксигену. Атмосферне повітря — це суміш багатьох газів. Основну масу повітря становлять кисень (20,9 об. %, або 23,2 мас. %) та азот (78,2 об. %, або 75,5 мас. %). До складу повітря входять також невеликі кількості інертних газів (0,9 об. %, або 1,3 мас. %), оксид карбону(IV) та водяна пара. Майже завжди у повітрі є пил та інші випадкові домішки. Сталими компонентами повітря вважають кисень, азот та інертні гази, вміст яких у повітрі практично всюди однаковий. До змінних компонентів повітря належать оксид карбону(IV), водяна пара, пил, вміст яких змінюється залежно від природних умов і температури.

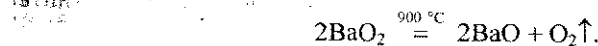
У повітрі можуть перебувати і випадкові домішки, наприклад, оксид сульфуру(IV)  $\text{SO}_2$ , який утворюється в процесі випалювання сірчистих руд, спалювання вугілля тощо; оксиди нітрогену, що виникають в атмосфері під дією електричних розрядів, тощо.

У промислових масштабах кисень добувають багатоступінчастою дистиляцією зрідженого повітря. Оскільки температура кипіння кисню ( $-183^\circ\text{C}$ ) вища, ніж температура кипіння азоту ( $-195,8^\circ\text{C}$ ), атмосферний кисень легше зріджується і тому зріджене повітря містить більше кисню, ніж атмосферне. Під час зберігання зріджене повітря внаслідок випаровування азоту ще більше збагачується на кисень. Із зрідженого повітря добувають не тільки кисень, а й азот та інертні гази, що містяться в ньому. Під час перегонки повітря спочатку відділяється азот, а кисень залишається у рідкому стані.

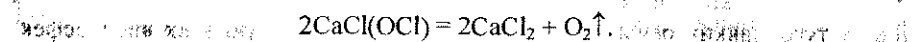
Іноді в промисловості, коли потрібно добути водень високого ступеня чистоти, використовують електроліз води, однак у цьому разі попутно утворюється і кисень. Електролітом у цьому процесі є 30%-й розчин  $\text{KOH}$ , катодом — залізо, анодом — нікель; електроди розділені азбестовою перетинкою. На електродах відбуваються такі процеси:



Кисень дуже високого ступеня чистоти добувають за реакціями

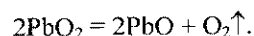
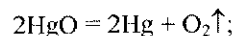


Кисень можна добути також розкладанням білийного вапна за наявності солей Кобальту або Купруму:

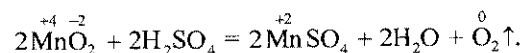


У лабораторіях використовують кисень промислового виробництва, що міститься у сталевих балонах. Невеликі кількості кисню зручно добувати розкладанням пероксиду гідрогену  $\text{H}_2\text{O}_2$ , використовуючи як каталізатор платинову фольгу, вкриту платиновою черню. Невеликі кількості зрідженого кисню (як і зрідженого повітря) зберігають у посудинах Дьюара.

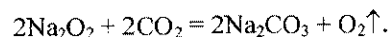
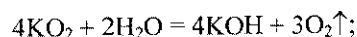
У лабораторних умовах кисень добувають з різних оксигеновмісних сполук — оксидів, пероксидів, солей їх термічним розкладанням:



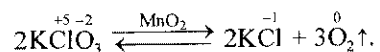
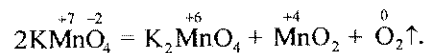
Ці реакції легше відбуваються за наявності кислот, які зв'язують оксиди, що утворюються, у солі. Так, легко відбувається реакція між оксидом мангану(IV) і концентрованою сульфатною кислотою:



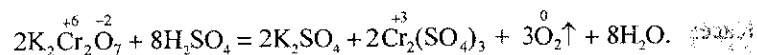
Кисень можна добути також і з пероксидів дією на них води або оксиду карбону(IV):



Найчастіше у лабораторній практиці для добування кисню використовують реакції розкладання таких оксигеновмісних солей, як перманганат та хлорат калію:



Кисень можна добути розкладанням хроматів і дихроматів; реакцію краще проводити за наявності сульфатної кислоти:



Понад половини кисню, що добувається у промисловості, використовується для інтенсифікації хімічних процесів (у доменному процесі, виробництві сульфатної та нітратної кислот тощо).

Кисень застосовують для досягнення високих температур (до  $3200^\circ\text{C}$ ) спалюванням у спеціальних пальниках суміші різних горючих газів (ацетилен, водень) з киснем. Таке полум'я застосовують для плавлення кварцу та інших тугоплавких речовин. Рідкий кисень використовують як високоефек-

тивний окисник палива у ракетних двигунах. Застосовують кисень також і в медицині (кисневі подушки, палати).

### § 3.3. ВЛАСТИВОСТІ КИСНЮ ТА СПЛУК ОКСИГЕНУ

Кисень — це безбарвний газ без запаху, трохи важчий за повітря: маса 1 л кисню за нормальних умов дорівнює 1,43 г, а маса 1 л повітря — 1,293 г. Розчинність кисню у воді невелика: в 100 об'ємах води за температури  $0^\circ\text{C}$  розчиняється 4,9 об'єму кисню, а за температури  $20^\circ\text{C}$  — 3 об'єми.

Зріджений кисень, що є блакитною рідиною, кипить за температури  $-118^\circ\text{C}$ , в разі охолодження нижче  $-200^\circ\text{C}$  кисень замерзає. Твердий кисень має температуру плавлення  $-219^\circ\text{C}$ . Критична температура кисню, тобто температура, вище якої він не зріджується, становить  $-118^\circ\text{C}$ . Критичний тиск кисню дорівнює 5035,85 кПа.

Оксиген утворює двохатомні молекули, що характеризуються високою міцністю: стандартна ентальпія атомізації кисню становить 498 кДж/моль. Дисоціація кисню на атоми стає помітною лише за температури 1500—2000  $^\circ\text{C}$ . Енергетична схема утворення молекули  $\text{O}_2$  подана на рис. 27.

Внаслідок кратності зв'язку міжатомна відстань у молекулі  $\text{O}_2$  (0,121 нм) менша, ніж довжина зв'язку  $\text{O—O}$  (0,148 нм). Тому молекула  $\text{O}_2$  досить стійка.

Як і для інших  $p$ -елементів 2-го періоду, максимальна ковалентність Оксигену дорівнює чотирьом. При цьому атоми Оксигену можуть перебувати у стані  $sp^3$ -,  $sp^2$ - та  $sp$ -гібридизації, що відповідає тетраедричному, трикутному та лінійному розміщенню  $\pi$ -зв'язків. Два останніх гібридизованих стани атома Оксигену стабілізуються за рахунок утворення відповідно одного і двох  $\pi$ -зв'язків. Прикладами сполук, в яких виявляються  $sp^3$ -,  $sp^2$ - та  $sp$ -гібридизовані стани атома Оксигену, відповідно можуть бути кристалічні  $\text{BeO}$ ,  $\text{TiO}_2$  і  $\text{SiO}_2$ . Кратність зв'язку  $\text{Si}::\text{O}::\text{Si}$  та  $\text{Ti}::\text{O}::\text{Ti}$  перевищує одиницю за рахунок  $\pi$ -зв'язування.

Наявністю в атома Оксигену двох неподілених пар електронів зумовлена можливість донорно-акцепторної взаємодії й утворення оксонієвих сполук, в яких атоми Оксигену сполучені трьома ковалентними зв'язками. Так, у кислих водних розчинах містяться йони гідроксонію  $[\text{H}_3\text{O}]^+$  і навіть  $[\text{H}_5\text{O}_4]^+$ .

Кисень розчиняється у деяких розплавлених металах (срібло, платина, золото, паладій). Наприклад, в одному об'ємі срібла розчиняється близько 10 об'ємів кисню. Кисень має високу хімічну активність. За реакційною здатністю він поступається тільки галогенам. Взаємодія речовин з киснем у багатьох випадках має характер горіння.

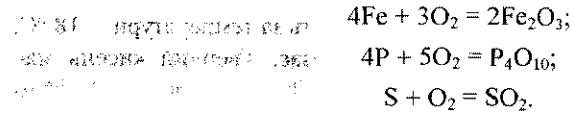
Кисень сприяє перебігу процесів життєдіяльності, що забезпечують живі організми енергією. За нестачі кисню послаблюється життєдіяльність організму



і може наступити смерть. Надлишок кисню призводить до того, що процеси життєдіяльності відбуваються надзвичайно енергійно, й організм швидко зношується. Під час вдихання кисню живими організмами проходить хімічна реакція між карбонвмісними сполуками і киснем із виділенням вуглекислого газу.

З більшістю простих речовин кисень взаємодіє безпосередньо, утворюючи оксиди. Лише відносно фтору кисень виявляє відновні властивості. За звичайних умов з киснем безпосередньо не взаємодіють інертні гази, деякі благородні метали (золото, іридій), галогени, азот.

Більшість металів та неметалів енергійно сполучається з киснем:



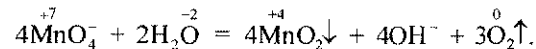
Реакції окиснення відбуваються з різною швидкістю. Повільне окиснення органічних речовин називається *гниттям*.

Окиснення, що відбувається з інтенсивним виділенням теплової та світлової енергії, називається *горінням*. Щоб речовина зайнялась, її потрібно нагріти до температури спалаху і забезпечити умови для підтримання горіння. Кисень — найпоширеніша з речовин, що підтримує горіння.

Для атома Оксигену, що входить до складу більшості сполук, характерні ступені окиснення  $-2$  і  $-1$ ; оксигеновмісних сполук з іншими ступенями окиснення Оксигену мало і вони не знайшли широкого застосування.

Найпоширенішою і найважливішою сполукою Оксигену із ступенем окиснення  $-2$  є вода  $\text{H}_2\text{O}$ .

Воду можна як відновити (з утворенням  $\text{H}_2$ ), так і окиснити (з утворенням  $\text{O}_2$ ). Відновлення  $\text{H}_2\text{O}$  до водню відбувається під дією активних металів, окиснення до кисню — під дією фтору, деяких багатозарядних катіонів, наприклад  $\text{Co}^{3+}$ , а також деяких складних аніонів, утворених елементами з вищими ступенями окиснення. Наприклад, воду здатний окиснити перманганат-іон  $\text{MnO}_4^-$ :

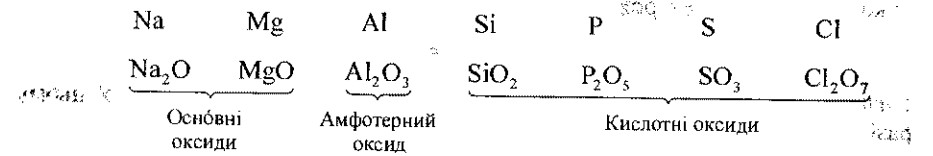


Тому розчин  $\text{KMnO}_4$  повільно розкладається з утворенням  $\text{MnO}_2$  та  $\text{O}_2$ .

Електрондонорні властивості води виявляються в оксонієвих сполуках, аквакомплексах і кристалогідратах. Вода, що входить до складу кристалогідратів солей, здебільшого координується навколо катіонів. Найхарактерніше координаційне число для води дорівнює 6; у цьому разі молекули  $\text{H}_2\text{O}$  утворюють навколо катіона ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  тощо) октаедр.

Важливими сполуками Оксигену, де він виявляє ступінь окиснення  $-2$ , є оксиди. Характер оксидів за періодами і групами періодичної системи

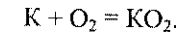
елементів Д. І. Менделєєва закономірно змінюється. В періодах, згідно з природою електропозитивного елемента, відбувається поступовий перехід від основних через амфотерні оксиди до кислотних. Так, для елементів 3-го періоду цей перехід схематично можна подати так:



Відмінність властивостей оксидів різного типу виявляється під час їх взаємодії з водою, а також під час взаємодії оксидів різного типу між собою.

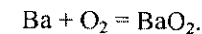
### § 3.4. ПЕРОКСИДИ

Внаслідок приєднання до молекули кисню електрона утворюється супероксид-іон  $\text{O}_2^-$ . Так, під час взаємодії активного лужного металу, наприклад калію, з киснем утворюється супероксид, або оксогенід, калію:



Наявністю неспареного електрона в йоні  $\text{O}_2^-$  зумовлений парамагнетизм супероксидів.

Якщо ж до молекули кисню приєднуються два електрони, то утвориться пероксид-іон  $\text{O}_2^{2-}$ , в якому атоми сполучені між собою одним двоелектронним зв'язком, і тому цей йон діаманітний. Пероксиди утворюються під час окиснення багатьох активних металів, наприклад:



Найбільше практичне значення з усіх пероксидів має пероксид гідрогену  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Будова молекули  $\text{H}_2\text{O}_2$  показана на рис. 38. Молекула  $\text{H}_2\text{O}_2$  сильно полярна ( $\mu = 7 \cdot 10^{-30}$  Кл · м), оскільки зв'язки розміщені несиметрично. Молекули  $\text{H}_2\text{O}_2$  утворюють асоціати завдяки наявності водневих зв'язків між молекулами. Саме тому пероксид гідрогену — це безбарвна рухлива рідина ( $\rho = 1,44$  г/см<sup>3</sup>) з високою температурою кипіння ( $150^\circ\text{C}$ ). З водою  $\text{H}_2\text{O}_2$  змішується в будь-яких співвідношеннях. З водних розчинів можна виділити

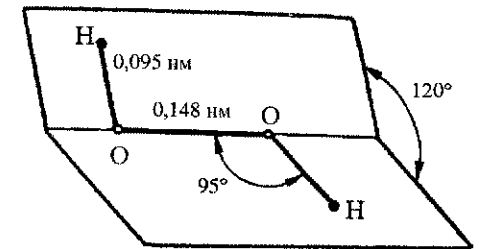
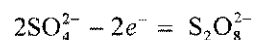


Рис. 38. Схема будови молекули  $\text{H}_2\text{O}_2$

нестійкий кристалогідрат  $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

У лабораторії використовують 3%- і 30%-і розчини  $\text{H}_2\text{O}_2$  (останній називають пергідролем).

Пероксид гідрогену добувають кількома способами. В промисловості використовують електрохімічне окиснення сульфатної кислоти:

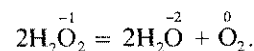


з наступним нагріванням водного розчину кислоти, що утворилась. У цьому разі відбувається реакція:

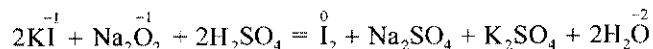


Пероксид гідрогену відганяють від сульфатної кислоти за зниженого тиску.

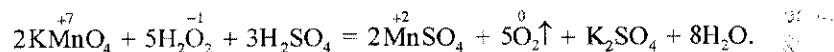
Пероксид гідрогену легко розкладається за реакцією самоокиснення-самовідновлення:



Отже, з точки зору окисно-відновних перетворень пероксид гідрогену може виявляти властивості як окисника, так і відновника. Наприклад, у реакції

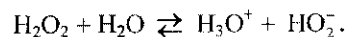


пероксид гідрогену виявляє окиснювальні властивості, а під час взаємодії з дуже сильними окисниками — відновні:



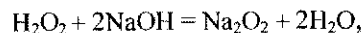
Окиснювальні властивості пероксидів виражені значно сильніше, ніж відновні. Так, під дією концентрованих розчинів  $\text{H}_2\text{O}_2$  на папір та інші горючі речовини вони самозаймаються.

Водний розчин  $\text{H}_2\text{O}_2$  виявляє властивості слабкої кислоти ( $K_a = 1,39 \cdot 10^{-12}$ ):



Гідроген-пероксид-іон

Оскільки під час взаємодії  $\text{H}_2\text{O}_2$  з лугами відбувається реакція

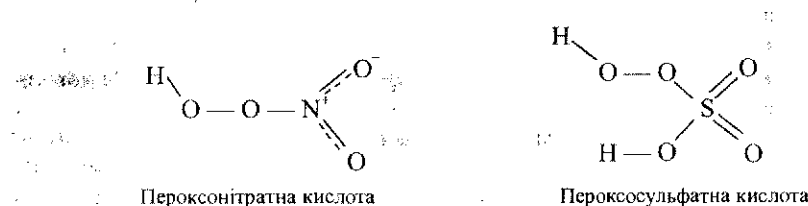


пероксиди металів ( $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BaO}_2$  тощо), що утворюються, можна розглядати як солі пероксиду гідрогену.

Водні розчини пероксиду гідрогену широко використовуються для вибилювання різних матеріалів.  $\text{H}_2\text{O}_2$  застосовують як окисник пального й однокомпонентне паливо у торпедах, літаках, космічних апаратах.

Молекули  $\text{H}_2\text{O}_2$ , як і  $\text{H}_2\text{O}$ , здатні виступати як ліганди й утворювати пероксопосольвати:  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$  тощо. Роль ліганда може відігравати і

пероксид-радикал. Кислоти, що містять угруповання  $\text{O}_4^{2-}$ , називаються пероксокислотами, або надкислотами:



Пероксонітратна кислота

Пероксосульфатна кислота

Під час гідролізу надкислот утворюється пероксид гідрогену, що широко використовується у промисловості. Всі пероксидні сполуки є сильними окисниками (здебільшого сильнішими, ніж  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Під час слабкого нагрівання вони розкладаються з виділенням  $\text{O}_2$ .

Атоми Оксигену піддаються позитивній поляризації в сполуках з Флуором і в похідних  $\text{O}_2^+$ -радикала:  $\text{OF}_2$ ,  $\text{O}_2\text{F}_2$ ,  $\text{ClO}_4\text{F}$ ,  $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]$ ,  $\text{O}_2^+[\text{SbF}_6]$  тощо.

Похідні позитивно поляризованого атома Оксигену (крім  $\text{OF}_2$ ) нестійкі й є сильними окисниками. Їх можна використовувати як ефективні окисники ракетного палива.

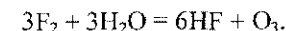
### § 3.5. ОЗОН

У разі проходження тихого електричного розряду крізь кисень утворюється озон. Оскільки молекулярна маса озону дорівнює 48, його молекула складається з трьох атомів Оксигену. Озон — це алотропна видозміна Оксигену. Озон добувають у спеціальних приладах — озонаторах.

Концентрація озону в газі, що виходить з озонатора, досягає кількох відсотків (до 10 %). 100%-го перетворення  $\text{O}_2$  на  $\text{O}_3$  добитися не вдається.

Озон добувають також внаслідок перебігу різних електрохімічних процесів. Наприклад, під час електролізу концентрованих розчинів  $\text{HClO}_4$  на аноді разом із киснем виділяється озон. Зниження температури і тиску сприяє збільшенню виходу озону. У техніці рідкий озон добувають опромінюванням зрідженого  $\text{O}_2$   $\gamma$ -променями  $^{60}\text{Co}$  за наявності каталізатора.

Невеликі кількості озону утворюються також внаслідок перебігу деяких хімічних реакцій, наприклад:



Озон — газ, що має синій колір і різкий запах. Зріджений озон набуває темно-синього забарвлення, твердий — чорного. Температура кипіння озону становить  $-111,9^\circ\text{C}$ , температура плавлення  $-193^\circ\text{C}$ . Озон отруйний, здатний вибухати, особливо в рідкому і твердому станах. Гранично допустимий вміст озону у повітрі становить  $10^{-5}\%$ . У навколосемному шарі атмосфери вміст

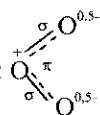
озону дорівнює  $10^{-7}$ — $10^{-6}$  %; утворюється озон в атмосфері з кисню під дією ультрафіолетових променів та під час електричних розрядів.

Озон розчиняється у воді значно краще, ніж кисень: у 100 об'ємах води за температури  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  розчиняється 49 об'ємів озону.

Молекула озону діамангітна, має кутову форму ( $\angle \text{OOO} = 116,5^{\circ}$ ) і довжину зв'язків  $d(\text{O}—\text{O}) = 0,128\text{ нм}$ .

Шести зв'язуючим електронам відповідає кратність зв'язку 1,5.

Структуру молекули озону можна подати схемою:

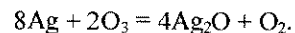


Штрихові лінії вказують на делокалізацію  $\pi$ -електронної пари, тобто  $\pi$ -зв'язок у молекулі озону трицентровий.

Молекула  $\text{O}_2$  нестійка, за великої концентрації озон розкладається з вибухом:

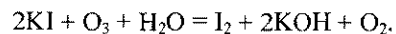


Окиснювальна активність озону дуже велика, озон значно сильніший окисник, ніж кисень. Так, за звичайних умов озон окиснює такі малоактивні прості речовини, як срібло, ртуть тощо:

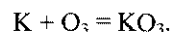


Озон окиснює всі метали (крім золота і платинових металів) і більшість неметалів.

Для якісного виявлення озону використовують реакцію взаємодії його з розчином йодиду калію:



Внаслідок взаємодії озону з лужними металами утворюються озоніди:



Озоніди — це сполуки, що складаються з позитивно заряджених йонів металу і негативно заряджених йонів  $\text{O}_3^-$ . Наявністю в йоні  $\text{O}_3^-$  неспареного електрона зумовлений парамагнетизм озонідів. Озоніди забарвлені в червоний колір.

Як сильний окисник, озон застосовується для знезаражування води і дезінфекції повітря. Озон широко використовується в різних хімічних синтезах (особливо органічних). Суміш зріджених кисню (до 24 %) та озону (до 60 %) є енергійним окисником ракетного палива.

### § 3.6. СУЛЬФУР. ДОБУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ СІРКИ

Атом Сульфуру, як і Оксигену, в зовнішньому електронному шарі містить шість електронів, два з яких є неспареними ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^0$ ). Проте на відміну від атома Оксигену в атомі Сульфуру валентними можуть бути не лише  $3s$ - і  $3p$ -, а й  $3d$ -орбіталі. Тому в разі збудження атомів Сульфуру вони можуть містити до шести неспарених електронів. Отже, ці два типові елементи VI групи, крім спільних властивостей, повинні істотно відрізнитися один від одного. Як і в інших  $p$ -елементів 3-го періоду, максимальна ковалентність Сульфуру дорівнює шести, найстійкішими є  $sp^3$ -гібридизований стан, а також  $sp^3 d^2$ -стан.

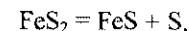
Для Сульфуру характерні такі ступені окиснення:  $-2$  (сульфідна кислота, сульфідні);  $+4$  (оксид сульфуру(IV), сульфіти);  $+6$  (сульфатна і дисульфатна кислоти, сульфати).

Вміст Сульфуру у земній корі становить  $5 \cdot 10^{-2}$  мас. %; в океанах його міститься  $9 \cdot 10^{-20}$  %. Сульфур у природі трапляється у вільному стані (самородна сірка). До найважливіших природних сполук Сульфуру належать сульфати: мірабіліт, або глауберова сіль,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; гіпс —  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; сульфідні і полісульфідні — цинкова обманка  $\text{ZnS}$ , мідний блиск  $\text{Cu}_2\text{S}$ , кіновар  $\text{HgS}$ , свинцевий блиск, або галеніт,  $\text{PbS}$ , залізний колчедан, або пірит,  $\text{FeS}_2$  тощо. Великі кількості сульфатів перебувають у розчиненому стані в природних водах. Сульфур входить до складу білкових речовин. Виявлено Сульфур також в метеоритах у вигляді сульфїду феруму.

Найлегше добувати просту речовину Сульфуру — сірку з підземних покладів шахтним способом або виплавляти її з породи під дією гарячої водяної пари. Поклади самородної сірки є в Туркменістані, Узбекистані, Україні, Росії, у Мексиці, США, Японії, Італії.

Сірку добувають також із газів, що містять  $\text{H}_2\text{S}$  і  $\text{SO}_2$  (природний, коксовий газ, газ, що утворюються під час випалювання сульфідних руд, тощо).

Важливим джерелом добування сірки є залізний колчедан, або пірит,  $\text{FeS}_2$ . Під час нагрівання піриту без доступу повітря відбувається реакція розкладу:



Очищають сірку перегонкою. У вигляді порошку сірку можна добути швидким охолодженням її пари. Порошкоподібну сірку називають сірчанам швітом. Сірку високого ступеня чистоти добувають перекристалізацією із сірковуглецю.

Як уже зазначалося, Сульфур існує у вигляді кількох алотропних видозмін. За кімнатної температури стійкою є жовта ромбічна сірка ( $\alpha$ -сірка), що плавиться за температури  $112,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ , має густину  $2,07\text{ г/см}^3$ , у воді не розчиняється, розчиняється у бензолі і деяких інших розчинниках.

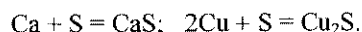
В інтервалі температур  $95,4$ — $119,3\text{ }^{\circ}\text{C}$  (температура плавлення сірки) стійкою є моноклінна сірка ( $\beta$ -сірка). Кристали  $\beta$ -сірки швидко ростуть переважно в одному напрямку і тому мають голчасту форму.

Алотропні видозміни  $\alpha$ - і  $\beta$ -сірки складаються з молекул  $S_8$ , які мають форму кілець. У кристалах  $\alpha$ -сірки кільця розміщуються на відстані 0,330 нм одне від одного і сполучаються між собою за допомогою сил Ван дер Ваальса. Відмінність у властивостях кристалічних модифікацій сірки зумовлена різною структурою кристалів, а не різним числом атомів у молекулах (як у молекулах кисню й озону).

Відомі також і інші модифікації сірки. Так, у разі швидкої конденсації пари сірки на поверхні, що охолоджується рідким азотом, конденсується пурпурна сірка. Підвищення тиску викликає алотропні перетворення сірки. Під час повільного нагрівання рідкої сірки до 1500 °С її молекулярний склад змінюється від  $S_8$  до  $S_2$ . Молекули  $S_2$  парамагнітні і побудовані аналогічно  $O_2$ . В усіх інших станах молекули сірки діамагнітні.

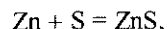
Сірка є типовим активним неметалом. Вона здатна сполучатися з лужними металами за кімнатної температури, а з іншими — у разі нагрівання. Такі метали, як мідь, срібло, свинець, бісмут, кадмій, ртуть тощо, мають підвищену спорідненість до сірки, тому всі вони трапляються у природі переважно у вигляді сульфідних мінералів. Срібні речі, що зберігаються тривалий час, тьмяніють внаслідок взаємодії з сірководнем, який завжди є у повітрі, а мідна фольга здатна займатися у парі сірки.

У разі сполучення різних металів з сіркою утворюються сульфіди:

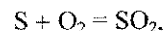


Сірка за кімнатної температури активно взаємодіє з фтором. У разі слабого нагрівання сірка здатна окиснювати багато простих і складних речовин, і водночас вона сама досить легко окиснюється киснем і галогенами.

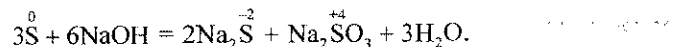
Сірка значно відрізняється від кисню. Вона може бути як окисником



так і відновником



а також брати участь у реакціях диспропорціонування:



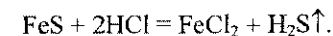
Вільна сірка слабкіший окисник, ніж кисень, оскільки вона окиснюється киснем. Проте швидкість взаємодії багатьох речовин із сіркою здебільшого значно вища, ніж із киснем. Наприклад, свинець, мідь і залізо та деякі інші метали киснем окиснюються повільно, а з сіркою під час нагрівання реагують миттєво. Однією з причин високої активності сірки є менша міцність молекул  $S_8$  порівняно з  $O_2$ .

Сірку широко використовують у народному господарстві: у виробництві сульфатної кислоти, як вулканізатор каучуку, для знищення деяких шкідників сільськогосподарства (сірчаний цвіт), виробництва сірників, сірководню, ультрамарину тощо.

### § 3.7. СІРКОВОДЕНЬ. СУЛЬФІДИ

Найбільша подібність властивостей Оксигену і Сульфуру виявляється у сполуках, в яких їхні атоми мають ступені окиснення  $-2$ .

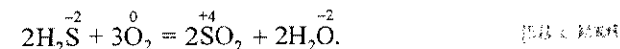
За високої температури сірка сполучається з воднем з утворенням сірководню. У лабораторіях сірководень добувають в апаратах Кіппа, діючи розбавленими розчинами кислот на сульфіди металів:



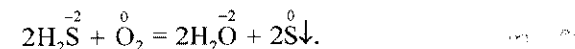
Сірководень — безбарвний газ з неприємним запахом тухлих яєць, зріджується за температури  $-60,3$  °С, твердне за температури  $-85,6$  °С.

$H_2S$  горить на повітрі голубуватим полум'ям. Сірководень надзвичайно отруйний газ. Молекула  $H_2S$  має кутову форму ( $\angle HSH = 92^\circ$ ), довжина зв'язку  $d(H-S) = 0,133$  нм; молекула  $H_2S$  полярна. Здатність молекул сірководню до утворення водневих зв'язків значно слабкіша, ніж молекул води, тому сірководень за звичайних умов — газ.

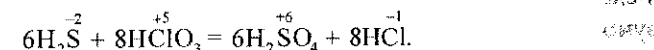
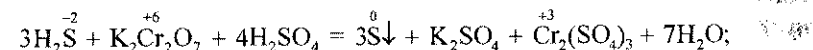
Сірководень — сильний відновник. На повітрі він горить з утворенням оксиду сульфуру(IV) і води:



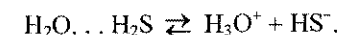
У водному розчині  $H_2S$  повільно окиснюється киснем повітря:



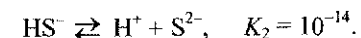
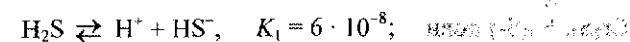
Сірководень здатний реагувати також з іншими окисниками. Залежно від природи окисника, умов, рН розчину, температури сірководень у розчині окиснюється до вільної сірки або до  $SO_4^{2-}$ , наприклад:



У воді сірководень розчиняється добре: за температури 20 °С в одному об'ємі води розчиняється 2,5 об'єму  $H_2S$ . Йонізація  $H_2S$ , що перебуває у рідкому стані, мізерно мала. Значно краще він піддається йонізації у воді:



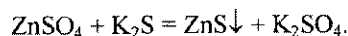
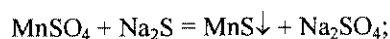
Водний розчин  $H_2S$  є слабкою двоосновною кислотою, яка дисоціює за двома ступенями:



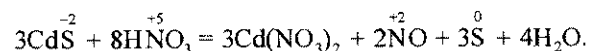
Солі сірководню називаються сульфідами. Завдяки двохосновності сірководню в разі пропускання його в розчин лугів він здатний утворювати два типи солей: кислі (гідрогенсульфіди NaHS) та середні (сульфіди Na<sub>2</sub>S).

Більшість сульфідів у воді не розчиняється, за винятком сульфідів лужних металів і амонію. Гідрогенсульфіди відомі тільки для лужних і лужноземельних металів. Гідрогенсульфіди кальцію і стронцію дуже нестійкі. Розчинні сульфіди як солі слабкої кислоти піддаються гідролізу. Гідроліз сульфідів, що містять елементи у високих ступенях окиснення (Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> тощо), йде до кінця й є необоротним процесом. Більшість сульфідів забарвлені в різні кольори.

Нерозчинні у воді сульфіди можна добути за реакціями обміну:

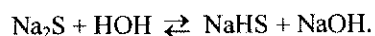


Погано розчинні у воді сульфіди (MnS, FeS, CoS, NiS, ZnS) розчиняються в сильних кислотах-неокисниках, а такі сульфіди, як CdS, CuS, PbS, Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, SnS, SnS<sub>2</sub>, мають дуже малі добутки розчинності і не розчиняються у сильних кислотах-неокисниках. Останні можна перевести у розчин нагріванням з царською водою або нітратною кислотою:



Здатність сульфідів по-різному взаємодіяти з водою, розчинами кислот, розчином сульфиду амонію, який утворює з сульфідами Sn(IV), As(III), Sb(V), Sb(III) розчинні тісполуки, використовують у хімічному аналізі.

Залежно від природи електропозитивного елемента сульфіди можуть виявляти основні, кислотні або амфотерні властивості, що яскраво простежується на прикладі реакцій гідролізу і комплексоутворення. Так, сульфіди s-елементів I групи періодичної системи розчинні у воді і під час гідролізу зумовлюють лужну реакцію середовища:

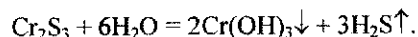


Отже, Na<sub>2</sub>S, K<sub>2</sub>S, Li<sub>2</sub>S — основні сульфіди.

Сульфіди неметалів називаються тіоангідрідами, оскільки вони гідролізують з утворенням відповідних кислот:



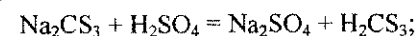
Амфотерні сульфіди не розчиняються у воді, проте деякі з них (Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>) повністю гідролізують:



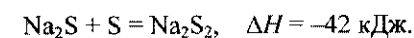
Основні і кислотні сульфіди взаємодіють між собою з утворенням так званих тіосолей:



Тіокислоти є нестійкими сполуками і розкладаються на сірководень і відповідний сульфід:

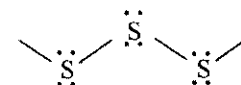


Крім сульфідів існують сульфуровмісні метали — полісульфіди. Полісульфіди лужних металів утворюються під час взаємодії сірки з відповідним сульфідом (у разі спалювання або в концентрованому розчині):

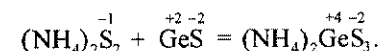


Дисульфід  
натрію

У молекулах полісульфідів число атомів Сульфуру досягає 2—8, але найчастіше воно дорівнює 2. Утворення полісульфідів можна пояснити здатністю Сульфуру до утворення гомеоланцюгів (енергія утворення зв'язку S—S дорівнює 226 кДж). У структурі полісульфідів є ланцюги атомів:



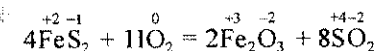
Полісульфіди можна розглядати як аналоги відповідних пероксидів. Для полісульфідів характерні окиснювальні і відновні властивості:



Тіогерманат амонію

У цій реакції Сульфур із ступенем окиснення -1 окиснює Германій до ступеня окиснення +4, а сам відновлюється до ступеня окиснення -2.

У реакції



Сульфур із ступенем окиснення -1 (FeS<sub>2</sub>) є відновником.

Дисульфід водню H<sub>2</sub>S<sub>2</sub> менш сильний окисник, ніж H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Найбільше практичне значення має дисульфід заліза FeS<sub>2</sub> (пірит).

## § 8. ОКСИГЕНОВМІСНІ СПОЛУКИ СУЛЬФУРУ

Відомо кілька сполук Сульфуру з Оксигеном. Практичне значення мають дві з них: оксид сульфуру(IV) та оксид сульфуру(VI).

Оксид сульфуру(IV) добувають спалюванням простої речовини — сірки або випалюванням піриту. Основна маса  $\text{SO}_2$  використовується у виробництві сульфатної кислоти. Оксид сульфуру(IV) утворюється також під час перебігу деяких металургійних процесів, під час спалювання кам'яного вугілля, до складу якого завжди входить сірка. Викиди  $\text{SO}_2$  сильно забруднюють атмосферу. Уловлювання  $\text{SO}_2$  з відхідних газів не тільки служить охороні довкілля, а й економічно доцільне, оскільки  $\text{SO}_2$  можна використати для добування  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Проблема охорони довкілля від забруднення  $\text{SO}_2$  поки що повністю не розв'язана.

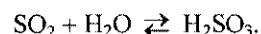
Невеликі кількості  $\text{SO}_2$  можна добувати в лабораторії за реакцією:



Оксид сульфуру(IV) — безбарвний газ з різким запахом, легко конденсується у рідину, що кипить за температури  $-10^\circ\text{C}$ . Отруйний. Рідкий  $\text{SO}_2$  — йонізуючий розчинник.

Молекула  $\text{SO}_2$  побудована аналогічно молекулі озону, тобто має кутову форму. Як і атом Оксигену в  $\text{O}_3$ , атом Сульфуру в  $\text{SO}_2$  перебуває в стані  $sp^2$ -гібридації, валентний кут  $\angle \text{OSO} = 119,5^\circ$ , довжина зв'язку  $d(\text{S}—\text{O}) = 0,143$  нм. Молекула  $\text{SO}_2$  — дуже стійка, енергія зв'язку становить 497,5 кДж.

Оксид сульфуру(IV) добре розчиняється у воді: за температури  $20^\circ\text{C}$  в 1 об'ємі води розчиняється близько 40 об'ємів  $\text{SO}_2$ ; під час розчинення цього газу утворюється деяка кількість сульфитної кислоти:

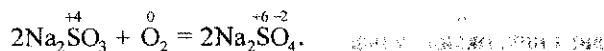


Сульфитна кислота  $\text{H}_2\text{SO}_3$  — двохосновна кислота середньої сили:  $K_{a1} = 2 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_{a2} = 6,3 \cdot 10^{-8}$ . Для сульфитної кислоти відомі середні (сульфіти) і кислі (гідрогенсульфіти) солі.

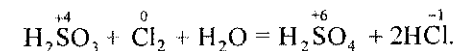
Сульфитна кислота дуже нестійка сполука, вона існує тільки у водних розчинах. Спроби виділити кислоту у чистому вигляді або сконцентрувати її розбавлені розчини завершуються розкладанням  $\text{H}_2\text{SO}_3$  на  $\text{SO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ :



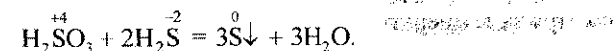
Сульфит-іон  $\text{SO}_3^{2-}$  має тетраедричну будову. Неподілена пара електронів атома Сульфуру внаслідок  $sp^3$ -гібридації з  $\sigma$ -зв'язуючими парами електронів напрямлена до однієї з вершин тетраедра. Тому йон  $\text{SO}_3^{2-}$  є активним донором пари електронів і легко переходить у тетраедричні йони  $\text{SO}_4^{2-}$  і  $\text{HSO}_3^-$ . Ця легкість переходу йона  $\text{SO}_3^{2-}$  в  $\text{SO}_4^{2-}$  й зумовлює його сильні відновні властивості. Тому солі  $\text{H}_2\text{SO}_3$  (сульфіти) в розчинах поступово окиснюються навіть киснем повітря



Під час взаємодії з галогенами  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , як і  $\text{SO}_2$ , виявляє відновні властивості:

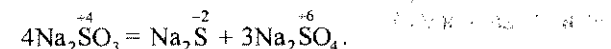


Однак у разі взаємодії з сильними відновниками сульфитна кислота здатна виявляти властивості окисника, наприклад у реакції:

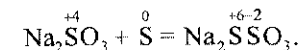


За цією реакцією іноді добувають сірку.

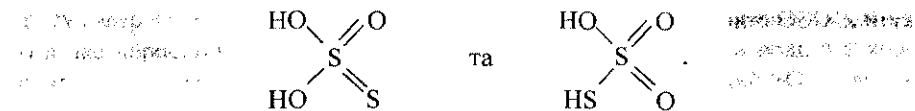
Під час нагрівання сульфіти піддаються диспропорціонуванню:



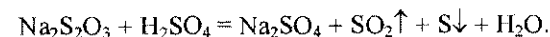
Сульфіти здатні відновлювати також вільну сірку. Тому за наявності сульфіту натрію та інших подібних солей порошокподібна сірка переходить у водний розчин з утворенням тіосульфату натрію



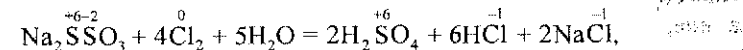
З розчину тіосульфат натрію виділяється у вигляді кристалогідрату  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Застосовується тіосульфат натрію у фотографії, хімічному аналізі, як антидот у разі отруєння солями важких металів.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  — сіль тіосульфатної кислоти  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , якій відповідає дві графічні формули:



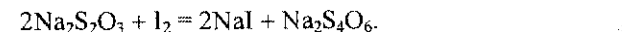
Це досить сильна кислота ( $K_{a1} = 2 \cdot 10^{-2}$ ); за кімнатної температури вона нестійка і розкладається на  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  і  $\text{S}$ . У разі підкислювання розчину  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  відбувається реакція



Тіосульфат натрію — сильний відновник; він взаємодіє з хлором за реакцією

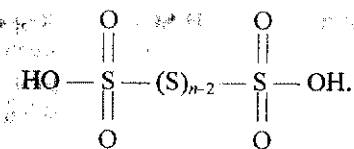


а з йодом за реакцією

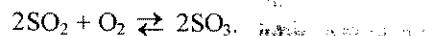


Ця реакція лежить в основі одного з методів титриметричного аналізу — йодометрії.

Тетратіонат натрію  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  — це сіль тетратіонатної кислоти  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ , яка належить до групи політіонатних кислот із загальною формулою  $\text{H}_2\text{S}_n\text{O}_6$  ( $n > 2$ ); вони мають таку будову:



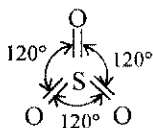
Оксид сульфуру(VI) добувають каталітичним окисненням  $\text{SO}_2$  киснем повітря за температури близько  $500^\circ\text{C}$ :



Як каталізатор раніше використовували платину, тепер використовують оксид ванадію(V)  $\text{V}_2\text{O}_5$  з різними добавками (активаторами). Без каталізатора ця реакція відбувається дуже повільно.

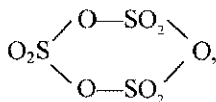
Оксид сульфуру(VI)  $\text{SO}_3$  — безбарвна рухлива рідина з температурою кипіння  $44,8^\circ\text{C}$ . Відомо кілька кристалічних форм оксиду сульфуру(VI). Так, у разі тривалого зберігання утворюється  $\beta\text{-SO}_3$  у вигляді довгих блискучих голчастих кристалів. Наявність різних форм  $\text{SO}_3$  пов'язана зі здатністю цієї речовини полімеризуватися завдяки утворенню донорно-акцепторних зв'язків.

Молекули  $\text{SO}_3$  у газовому стані мають форму правильного трикутника, в центрі якого розміщується атом Сульфуру, а у вершинах — атоми Оксигену. Атом Сульфуру перебуває в стані  $sp^2$ -гібридизації. Ядра всіх чотирьох атомів, що входять до складу молекули  $\text{SO}_3$ , розміщені в одній площині, валентні кути  $\angle \text{OSO}$  становлять  $120^\circ$ ;  $d(\text{S}-\text{O}) = 0,141 \text{ нм}$ :



У молекулі  $\text{SO}_3$  атом Сульфуру сполучений з атомами Оксигену трьома двоцентровими  $\sigma$ -зв'язками та одним чотирицентровим  $\pi$ -зв'язком. Крім того, між атомом Сульфуру й атомами Оксигену можуть утворюватися додаткові ковалентні зв'язки за рахунок неподільних пар  $2p$ -електронів атомів Оксигену і вільних  $3d$ -орбіталей атома Сульфуру. Молекула  $\text{SO}_3$  досить міцна, енергія зв'язку  $\text{S}-\text{O}$  дорівнює  $434,7 \text{ кДж}$ . Симетричністю молекули  $\text{SO}_3$  зумовлена неполярність оксиду сульфуру(VI).

У разі переходу у рідкий стан утворюється циклічний тример:



із молекул якого складається  $\alpha$ -форма  $\text{SO}_3$ , що має температуру плавлення  $17^\circ\text{C}$  і температуру кипіння  $45^\circ\text{C}$ . За сильнішого охолодження оксид

сульфуру(VI) утворює іншу модифікацію, що має вигляд білих шовковистих кристалів, — це  $\beta\text{-SO}_3$ . За наявності слідів вологи утворюється третя модифікація —  $\gamma\text{-SO}_3$  з температурою плавлення  $62,2^\circ\text{C}$ . Існує також і  $\delta\text{-SO}_3$  з температурою плавлення  $95^\circ\text{C}$ . Оточення атома Сульфуру атомами Оксигену в полімерах  $\text{SO}_3$  тетраедричне. Полімерні структури  $\text{SO}_3$  легко переходять одна в одну, і твердий  $\text{SO}_3$  майже завжди складається із суміші різних форм.

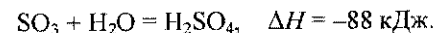
Як димеризація, так і складніша полімеризація  $\text{SO}_3$  зумовлена тим, що атоми Сульфуру в оксиді сульфуру(VI) координаційно ненасичені.

У разі нагрівання понад  $600^\circ\text{C}$   $\text{SO}_3$  розкладається:



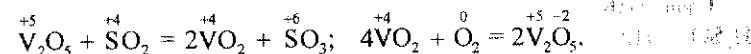
### § 3.9. СУЛЬФАТНА КИСЛОТА

Під час взаємодії  $\text{SO}_3$  з водою виділяється теплота й утворюється сульфатна кислота. Отже, оксид сульфуру(VI) є ангідридом сульфатної кислоти:

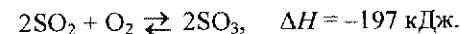


Безводна сульфатна кислота — це безбарвна оліста речовина з густиною  $1,84 \text{ г/см}^3$ , що кристалізується за температури  $10,3^\circ\text{C}$ . Добування  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з оксиду сульфуру(VI) є основним способом виробництва  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (контактний спосіб). Під час виробництва сульфатної кислоти  $\text{SO}_3$  розчиняють не в воді, а в концентрованому розчині сульфатної кислоти, оскільки газоподібний  $\text{SO}_3$ , реагуючи спочатку з водяною парою, утворює значну частину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  у вигляді туману. Розчин  $\text{SO}_3$  в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  носить технічну назву «олеум». У промисловості добувають олеум, що містить  $20\text{—}65\%$   $\text{SO}_3$ . Для добування концентрованої  $\text{H}_2\text{SO}_4$  олеум змішують із сульфатною кислотою, що містить деяку кількість води. Контактним способом добувають  $92,5\%$ -й розчин сульфатної кислоти.

Окиснення  $\text{SO}_2$  киснем до  $\text{SO}_3$  відбувається в разі контакту цих газів за наявності каталізатора  $\text{V}_2\text{O}_5$ :



Суміш оксиду сульфуру(IV) і повітря після очистки від домішок пропускають через нагрівник. Під час окиснення  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  виділяється значна кількість теплоти:



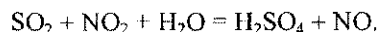
За температури  $450^\circ\text{C}$  і надлишку кисню (наявності повітря, збагаченого киснем) ступінь перетворення  $\text{SO}_2$  на  $\text{SO}_3$  досягає  $95\text{—}97\%$ .

Значно меншу кількість сульфатної кислоти в промисловості добувають нітрозним способом. Окиснення  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$  за цим способом відбувається за наявності каталізатора — оксиду нітрогену(II)  $\text{NO}$ .

Оксид нітрогену(II) легко взаємодіє з киснем:

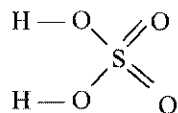


оксид нітрогену(IV), що утворюється, окиснює  $\text{SO}_2$  до  $\text{SO}_3$ , який за наявності води розчиняється, утворюючи розчин сульфатної кислоти:



За нітрозним способом добувають 75%-й розчин сульфатної кислоти.

Під час нагрівання безводної  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , що має технічну назву моногідрат, а формулу її можна записати як  $\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , від неї відщеплюється  $\text{SO}_3$  доти, доки не утвориться азеотропний розчин, що містить 98,3 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і 1,7 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Цей розчин кипить і переганяється без зміни складу за температури 338,8 °С. Структура молекули сульфатної кислоти відповідає формулі

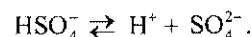


Робота з сульфатною кислотою вимагає великої обережності. Для приготування розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  кислоту слід обережно лити у воду тонким струменем, інтенсивно перемішуючи. Ні в якому разі не можна лити воду в концентровану сульфатну кислоту — відбувається бурхливе, подібне до вибуху, закипання рідини, що супроводжується розбризуванням.

$\text{H}_2\text{SO}_4$  — сильна двоосновна кислота. Дисоціація за першим ступенем відбувається майже повністю:

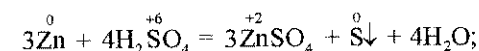
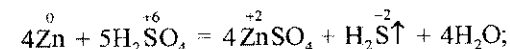


за другим ступенем дисоціація відбувається меншою мірою ( $K_2 = 1,3 \cdot 10^{-2}$ ):

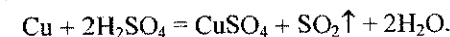


Сульфатна кислота утворює з водою ряд гідратів, найстійкішим з яких є  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Утворенням гідратів зумовлена здатність  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вбирати воду. Концентровану  $\text{H}_2\text{SO}_4$  часто застосовують як осушник. Вуглеводи під дією  $\text{H}_2\text{SO}_4$  зуглюються.

Концентрована сульфатна кислота — сильний окисник. Вона окиснює всі метали, що стоять у ряду електрохімічних потенціалів до срібла включно, а сама відновлюється до різних продуктів залежно від активності відновника. Так, активні метали (магній, цинк тощо) здатні відновлювати концентровану сульфатну кислоту до сірководню, у цьому разі частина  $\text{H}_2\text{SO}_4$  може відновлюватися до вільної сірки і зовсім невелика її частина — до оксиду сульфур(IV):

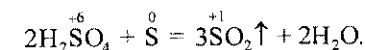
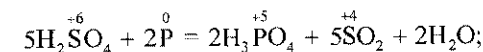
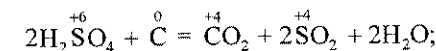


Такі метали, як мідь, срібло, ртуть, під час взаємодії з концентрованою  $\text{H}_2\text{SO}_4$  утворюють відповідні солі, а продуктом відновлення  $\text{H}_2\text{SO}_4$  є тільки оксид сульфур(IV):

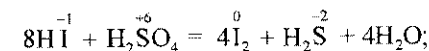


Концентрована сульфатна кислота за звичайних умов пасивує залізо. Тому її транспортують у залізних цистернах.

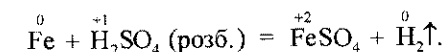
Концентрована  $\text{H}_2\text{SO}_4$  здатна окиснювати вуглець, фосфор, сірку:



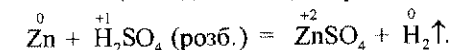
Бромоводень і йодоводень (але не хлороводень) окиснюються до вільних галогенів:



На відміну від концентрованої, розбавлений розчин сульфатної кислоти не є окисником, добре розчиняє залізо з виділенням водню:



У розбавленому розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  окисником є йон Гідрогену. Тому розбавлені розчини сульфатної кислоти взаємодіють тільки з металами, які стоять у ряду електрохімічних потенціалів до водню, наприклад:

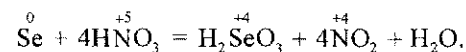


Сульфатна кислота — один із найважливіших продуктів хімічної промисловості. Вона використовується у виробництві фосфорних добрив, для очищення нафтопродуктів, в органічному синтезі (нітрування сумішшю  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , сульфурвання тощо), в гідрометалургії.

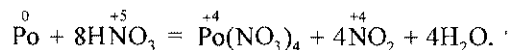
Солі сульфатної кислоти називаються сульфатами. Більшість сульфатів добре розчиняється у воді. Погано розчинними є сульфати барію, стронцію, свинцю(II).



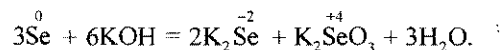
Концентрована нітратна кислота окиснює Se і Te до кислот, тобто телур і селен в цих реакціях ведуть себе як типові неметали:



Полоній за цих умов утворює солеподібні сполуки:



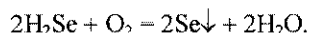
Під час кип'ятіння в лужних розчинах селен і телур, подібно до сірки, диспропорціонують:



Селен, телур і полоній активно взаємодіють з киснем і галогенами, під час сплавляння взаємодіють з металами.

Селен і телур з воднем утворюють відповідно селеноводень  $\text{H}_2\text{Se}$  (температура плавлення  $-65$ , температура кипіння  $-42$  °C) і телуроводень  $\text{H}_2\text{Te}$  (температура плавлення  $-49$ , температура кипіння  $-2$  °C). Це надзвичайно отруйні речовини з неприємним запахом.

Відновна активність речовин у ряду  $\text{H}_2\text{S}—\text{H}_2\text{Se}—\text{H}_2\text{Te}$  посилюється. У водних розчинах  $\text{H}_2\text{Te}$  і  $\text{H}_2\text{Se}$  швидко окиснюються киснем повітря:



У воді  $\text{H}_2\text{Se}$  і  $\text{H}_2\text{Te}$  розчиняються краще, ніж  $\text{H}_2\text{S}$ , і їх розчини — сильніші кислоти, ніж  $\text{H}_2\text{S}$ .

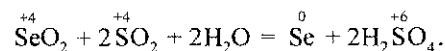
Для  $\text{H}_2\text{Se}$  відомі як кислі (гідрогенселеніди), так і середні (селеніди) солі, для  $\text{H}_2\text{Te}$  — тільки середні солі (телуриди).

Відомі також поліселеніди і політелуриди  $\text{Me}_2^+ \text{E}_n$  ( $n=2\dots 6$ ).

Під час нагрівання Se і Te з киснем утворюються кристалічні оксиди  $\text{SeO}_2$  і  $\text{TeO}_2$ . Кислотний характер оксидів у ряду  $\text{SO}_2—\text{SeO}_2—\text{TeO}_2$  послаблюється.

У разі взаємодії  $\text{SeO}_2$  з водою утворюється селенітна кислота  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ ;  $\text{TeO}_2$  у воді не розчиняється, в лугах розчиняється з утворенням телуритів.

На відміну від  $\text{SO}_2$  оксид селену(IV) й оксид телуру(IV) виявляють переважно окиснювальні властивості. Так,  $\text{SeO}_2$  і  $\text{TeO}_2$  можна відновити навіть оксидом сульфору(IV):



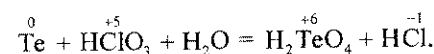
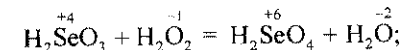
$\text{H}_2\text{SeO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{TeO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{PoO}_3$  як кислоти значно стійкіші, ніж  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , яка існує тільки у розчині. Всі ці кислоти утворюють два типи солей: кислі і середні. Селенітна кислота добре розчиняється у воді,  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  і  $\text{H}_2\text{PoO}_3$  — погано. Перевести у розчин  $\text{TeO}_2$  і  $\text{PoO}_2$  можна під дією лугів



Солі селенітної кислоти  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  називаються селенітами, солі телуритної кислоти  $\text{H}_2\text{TeO}_3$  — телуритами.

У ряду  $\text{H}_2\text{SO}_3—\text{H}_2\text{SeO}_3—\text{H}_2\text{TeO}_3$  сила кислот зменшується ( $K_a$  дорівнюють відповідно  $2 \cdot 10^{-2}$ ;  $2 \cdot 10^{-3}$ ;  $3 \cdot 10^{-6}$ ). Телуритна кислота амфотерна.

Селенатну  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  і телуратну  $\text{H}_2\text{TeO}_4$  (ортотелуратну  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ ) кислоти можна добути дією сильних окисників на сполуки Se(IV), Te(IV) або на прості речовини Se і Te:



Кислоти  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  і  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  — кристалічні речовини.  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  змішується з водою в будь-яких співвідношеннях. Подібно до сульфатної кислоти, селенатна кислота  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  сильна, малолетка, є сильним окисником ( $K_{d_1} = 10^{-2}$ ). Селенати (солі  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ ) за властивостями подібні до сульфатів. Солі  $\text{PbSeO}_4$ ,  $\text{BaSeO}_4$  у воді не розчинні.

Телуратна кислота — слабка кислота ( $K_{d_1} = 2 \cdot 10^{-8}$ ). З розчину вона виділяється у вигляді кристалів ортотелуратної кислоти  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ . Телурати — солі  $\text{H}_2\text{TeO}_4$  і  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  кислот. Під час нагрівання  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  від її молекули відщеплюються дві молекули води і кислота перетворюється на  $\text{H}_2\text{TeO}_4$ , що є досить сильним окисником, але слабкішим, ніж  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ .

Селен і телур застосовують як напівпровідники під час виготовлення фотоелементів, оптичних і сигнальних приладів. Крім цього, селен використовують у скляній промисловості, селеніди та телуриди ( $\text{PbSe}$ ,  $\text{CdTe}$ ,  $\text{HgTe}$  тощо) — для виготовлення термоелементів сонячних батарей,  $\text{SeO}_2$  і  $\text{SeOCl}_2$  — в органічних синтезах. Нуклід  $^{210}\text{Po}$  застосовують як джерело  $\alpha$ -частинок.

## Запитання для самоконтролю

1. Чому Оксиген, як правило, виявляє ковалентність, що дорівнює 2, на відміну від своїх аналогів, що можуть виявляти ковалентність, що дорівнює 2, 4 і 6?
2. Поясніть, чому неметалічні властивості у підгрупі Оксигену послаблюються від Оксигену до Телуру.
3. Поясніть парамагнітність молекули кисню за методом молекулярних орбіталей.
4. Напишіть рівняння реакції гідролізу сульфиду калію.
5. Чому сульфідні неметалів називаються тіоангідами? Наведіть приклади рівнянь реакцій.
6. Напишіть рівняння реакцій взаємодії металів різної активності з розбавленим та концентрованим розчинами сульфатної кислоти.

## ЕЛЕМЕНТИ ГОЛОВНОЇ ПІДГРУПИ V ГРУПИ (ПІДГРУПА НІТРОГЕНУ)

### § 4.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ПІДГРУПИ НІТРОГЕНУ

До головної підгрупи V групи належать Нітроген N, Фосфор P, Арсен As, Стибій Sb і Бісмут Ві, до побічної — Ванадій V, Ніобій Nb і Тантал Ta. Елементи побічної підгрупи V групи є металами. До головної підгрупи входять як неметали, так і метали.

Атоми елементів головної підгрупи V групи у зовнішньому електронному шарі містять  $s^2p^3$ -електрони. Маючи по п'ять електронів у зовнішньому електронному шарі атомів, ці елементи в цілому виявляють неметалічні властивості. Проте здатність до приєднання електронів виявлена у них значно слабкіше, ніж у галогенів і елементів головної підгрупи VI групи. Елементи головної підгрупи V групи виявляють максимальний ступінь окиснення +5, а мінімальний -3.

Таблиця 13. Деякі властивості елементів та простих речовин  
головної підгрупи V групи

Назва елемента	Хімічний символ	Будова зовнішнього електронного шару атома	Радіус атома, нм	Енергія іонізації $E \rightarrow E^+$ , еВ	Відносна електро-негативність	Температура плавлення, °C
Нітроген	N	$2s^22p^3$	0,071	14,53	3,07	-210
Фосфор	P	$3s^23p^33d^0$	0,13	10,48	2,2	44,1
Арсен	As	$4s^24p^34d^0$	0,148	9,81	2,1	Сублімація при 615 °C
Стибій	Sb	$5s^25p^35d^0$	0,161	8,64	1,8	630,5
Бісмут	Ві	$6s^26p^36d^0$	0,182	7,3	1,7	271,3

Найважливіші властивості елементів підгрупи Нітрогену подано в табл. 13. Із збільшенням протонного числа елемента збільшуються радіуси атомів, зменшуються енергії їх іонізації та електронегативності. Неметалічні властивості, які яскраво виявлені в азоту, послаблюються в разі переходу до бісмуту. Металічні властивості починають виявлятися в арсену, стибій приблизно однаковою мірою виявляє як металічні, так і неметалічні властивості, а бісмут переважно виявляє металічні властивості.

У ряду N—P—As—Sb—Ві посилюється здатність до утворення позитивно заряджених йонів, і навпаки від Бісмуту до Нітрогену зі збільшенням електро-негативностей елементів посилюється їх здатність до утворення сполук з Гідрогеном і металами. Сполуки з Гідрогеном найлегше утворює Нітроген.

Здатність до утворення сполуки зі ступенем окиснення +5 від Нітрогену до Бісмуту послаблюється.

Розпаровування  $s$ -електронів у атома Нітрогену майже виключено, тому Нітроген частіше виявляє нижчу валентність, ніж найвищу. Алотропія для Нітрогену, з цих самих міркувань, не характерна.

Для інших елементів головної підгрупи V групи завдяки наявності валентних зовнішніх  $d$ -орбіталей можливе розпаровування  $s$ -електронів, тому число неспарених електронів може збільшуватися до п'яти. Цим і пояснюється більша кількість варіантів сполучення однакових атомів, а отже, і наявність алотропних видозмін для Фосфору, Арсену і Стибію.

### § 4.2. НІТРОГЕН. ДОБУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ АЗОТУ

Серед елементів V групи найпоширенішим є Нітроген. У природі більшість Нітрогену трапляється у вільному стані, у вигляді простої речовини азоту.

Природний Нітроген складається з двох стабільних нуклідів:  $^{14}\text{N}$  (99,635 %) і  $^{15}\text{N}$  (0,365 %). Масова частка Нітрогену у земній корі становить 0,04 %. Основна його маса зосереджена в атмосфері; об'ємна частка азоту в повітрі становить 78,03 %.

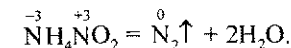
Нітроген — необхідний елемент для життєдіяльності тваринного і рослинного світу. Помітна кількість Нітрогену входить до складу органічних речовин — білків, нуклеїнових кислот, вітамінів, алкалоїдів тощо.

Найпоширенішим мінералом, що містить у своєму складі Нітроген, є чилійська селітра  $\text{NaNO}_3$ , багаті поклади якої виявлено у Чилі. Рідше трапляється калійна селітра  $\text{KNO}_3$ .

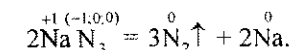
У промисловості азот добувають ректифікацією зрідженого повітря.

У лабораторних умовах використовують азот промислового виробництва, який доставляють у сталевих балонах, або рідкий азот, який зберігають у посудинах Дьюара.

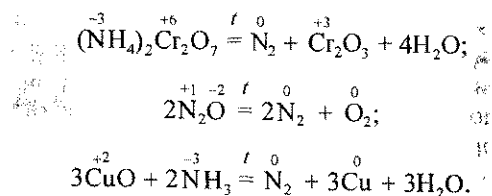
Невеликі кількості азоту зручно добувати термічним розкладанням нітриду амонію:



Азот високого ступеня чистоти добувають термічним розкладанням азиду натрію:

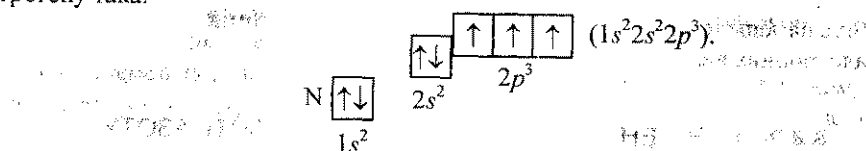


Азот можна добути також за реакціями:



За звичайних умов азот — безбарвний газ, без запаху і смаку, з температурою плавлення  $-210$  і температурою кипіння  $-196$  °С. Азот погано розчиняється у воді, не отруйний, не підтримує дихання живих організмів.

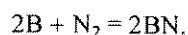
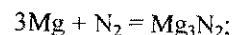
Азот вважається хімічно пасивною речовиною. Електронна будова атома Нітрогену така:



Атом Нітрогену має три неспарених електрони і може утворювати три ковалентні зв'язки. У молекулі  $\text{N}_2$  атоми сполучені потрійним зв'язком, один з яких є  $\sigma$ -зв'язком, а два інші —  $\pi$ -зв'язками, довжина зв'язку  $d(\text{N}-\text{N}) = 0,109$  нм, тому молекула  $\text{N}_2$  надзвичайно міцна. Енергія її дисоціації дорівнює  $940$  кДж/моль. Навіть за температури  $3000$  °С ступінь дисоціації молекулярного азоту становить  $0,1$  %.

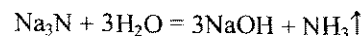
Саме внаслідок міцності молекули азот хімічно малоактивний. За кімнатної температури він реагує тільки з літєм. У разі активації молекул  $\text{N}_2$  (нагрівання, наявність каталізатора, дія електричного розряду) азот виступає як окисник і лише у разі взаємодії з фтором і киснем — як відновник.

Атомарний азот, який можна добути під дією на  $\text{N}_2$  електричного розряду, активний навіть за кімнатної температури, він реагує з металами і неметалами з утворенням нітрідів:



Властивості нітрідів закономірно змінюються за періодами і групами періодичної системи. В малих періодах простежується перехід від основних нітрідів до кислотних ( $\text{Na}_3\text{N}$  — основний,  $\text{AlN}$  — амфотерний,  $\text{P}_3\text{N}_5$  — кислотний).

Нітриди  $s$ -елементів I та II груп періодичної системи — кристалічні речовини, досить активні сполуки; вони легко розкладаються водою з утворенням лугу й аміаку:

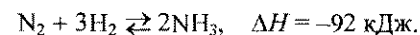


Нітриди  $d$ -елементів — металічні сполуки. За складом вони найчастіше відповідають формулам:  $\text{MeN}$  ( $\text{TiN}$ ,  $\text{VN}$ ,  $\text{CrN}$ ),  $\text{Me}_2\text{N}$  ( $\text{Nb}_2\text{N}$ ,  $\text{Cr}_2\text{N}$ ,  $\text{Mo}_2\text{N}$ ) і  $\text{Me}_3\text{N}$  ( $\text{Ti}_3\text{N}$ ,  $\text{V}_3\text{N}$ ,  $\text{Mo}_3\text{N}$ ). Нітриди  $d$ -елементів характеризуються високою твердістю, металічним блиском і електропровідністю. Вони досить стійкі, не розкладаються під дією води і розчинів кислот. Ці властивості нітрідів  $d$ -елементів дають змогу використовувати їх для виготовлення спеціальних керамічних матеріалів.

### § 4.3. ГІДРОГЕНОВМІСНІ СПОЛУКИ НІТРОГЕНУ

Нітроген утворює такі сполуки з Гідрогеном: аміак, гідразин, азидну кислоту, гідроксиламін.

Реагуючи з воднем у разі пропускання електричної іскри, азот утворює деяку кількість аміаку:

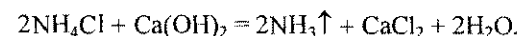


Цей спосіб добування аміаку був запропонований німецьким хіміком Ф. Габером і в 1913 р. вперше застосований на виробництві. Однак без каталізатора реакція відбувається дуже повільно. Реакція оборотна. Згідно з принципом ле Шательє, для утворення аміаку найсприятливішими будуть високий тиск і низька температура. Оскільки за низьких температур реакція відбувається повільно, то для прискорення процесу синтезу аміаку ведуть у сталевих колонах за температури  $400$ — $500$  °С і тиску  $30$  МПа. Каталізатором є пористе залізо з активними добавками ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  тощо).

Потрібну для реакції суміш азоту і водню добувають конверсією природного газу.

Невеликі кількості  $\text{NH}_3$  утворюються в коксохімічному виробництві під час ліролізу кам'яного вугілля, що завжди містить сполуки Нітрогену.

У лабораторних умовах аміак виділяють з амонійних солей під дією на них лугів:



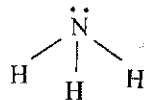
Для осушування аміаку його пропускають крізь спеціальні склянки, наповнені натронним вапном.

За звичайних умов  $\text{NH}_3$  — безбарвний газ із специфічним запахом, температурою плавлення  $-78$  і температурою кипіння  $-33$  °С. Аміак досить легкий: маса  $1$  л аміаку за нормальних умов дорівнює  $0,77$  г.

Аміак добре розчиняється у воді: в  $1$  об'ємі води за кімнатної температури розчиняється близько  $700$  об'ємів аміаку. Концентрований розчин містить  $25$  мас. %  $\text{NH}_3$  і має густину  $0,91$  г/см<sup>3</sup>. Іноді водний розчин аміаку називають нашатиричним спиртом. У медицині застосовують нашатиричний спирт, що містить  $10$  %  $\text{NH}_3$ .

У разі охолодження водного розчину аміаку можна добути кристалогідрати типу  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  і  $2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Молекула  $\text{NH}_3$  має форму тригональної піраміди, у вершині якої розміщений атом Нітрогену:

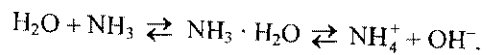


Довжина зв'язку  $d(\text{N—H}) = 0,101$  нм;  $\angle \text{HNN} = 107^\circ$ . Внаслідок  $sp^3$ -гібридизації атома Нітрогену розпушуюча двоелектронна хмара чітко орієнтована в просторі. Молекула  $\text{NH}_3$  є різко вираженим донором пари електронів. Аміак — донор електронів відносно йона Гідрогену, який має вільну  $s$ -орбіталь і приймає неподілену пару електронів атома Нітрогену; так виникає йон амонію  $\text{NH}_4^+$  (механізм утворення йона  $\text{NH}_4^+$  розглянуто в розділі «Хімічний зв'язок»).

Наявністю неподіленої пари електронів і полярністю зв'язку  $\text{H—N}$  зумовлено виникнення між молекулами аміаку водневого зв'язку. Тому аміак легко зріджується й має велику теплоту випаровування. На цьому ґрунтується його застосування в холодильних машинах.

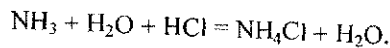
Рідкий аміак — йонізуючий розчинник. У ньому розчиняються різні солі, кислоти, деякі прості речовини (сірка, фосфор, йод, лужні та лужноземельні метали).

Взаємодія аміаку з водою полягає в утворенні водневих зв'язків між атомами Нітрогену аміаку й атомами Гідрогену води. Цей зв'язок наближається до донорно-акцепторного. Під час розбавлення  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  дисоціація на йони відбувається лише частково:

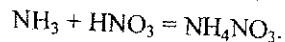
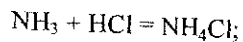


Водний розчин аміаку — це слабка основа, константа дисоціації якої за температури  $18^\circ\text{C}$  дорівнює  $1,8 \cdot 10^{-5}$ . За традицією водний розчин аміаку зображують формулою  $\text{NH}_4\text{OH}$  і називають гідроксидом амонію; лужну реакцію розчину аміаку розглядають як наслідок дисоціації умовних молекул  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Гідроксид амонію легко розкладається на воду й аміак. Під час взаємодії з кислотами гідроксид амонію утворює солі:



З кислотами добре взаємодіє також сухий аміак з утворенням солей амонію:



Більшість солей амонію добре розчиняється у воді. Погано розчинними є  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ . За розчинністю солі амонію подібні до солей калію. Це пояснюється тим, що радіус йона  $\text{NH}_4^+$  (0,143 нм) має проміжне значення між величинами радіусів  $\text{K}^+$  та  $\text{Rb}^+$ .

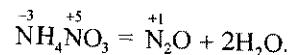
Оскільки водний розчин аміаку є слабкою основою, то солі амонію в розчинах гідролізують. Розчини солей, утворених аміаком і сильними кислотами, мають слабкокислу реакцію:



Солі амонію відрізняються від солей лужних металів леткістю в разі нагрівання. Солі амонію можуть розкладатися оборотно і необоротно. Оборотно розкладаються солі амонію, аніон яких не є окисником або виявляє слабкі окиснювальні властивості, наприклад:



Солі амонію, аніони яких є окисниками, розкладаються необоротно — відбувається окисно-відновна реакція



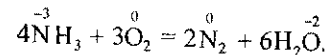
У цій реакції окиснюється йон амонію, а відновлюється нітрат-йон.

Аміак і солі амонію широко застосовують у народному господарстві. Так, рідкий аміак використовують у холодильних установках, водні розчини аміаку — у медицині та побуті. Проте основна маса аміаку йде на виготовлення нітратної кислоти й азотних добрив (сульфат і нітрат амонію, карбамід).

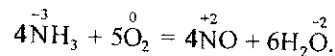
Нітрат амонію, або амонійна селітра,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  — цінне мінеральне добриво, відсотковий вміст Нітрогену, що засвоюється рослинами, в цій солі дуже високий. Крім цього,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  застосовується для виготовлення вибухових сумішей.

Хлорид амонію, або нашатир,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  застосовується для паяння (сприяє видаленню з поверхні металу оксидних плівок), у фарбувальній справі, гальванічних елементах тощо.

З хімічної точки зору аміак досить активний. Атом Нітрогену в молекулі аміаку має найнижчий ступінь окиснення ( $-3$ ) і тому виявляє тільки відновні властивості. Аміак горить зеленкуватим полум'ям. У цьому разі відбувається реакція

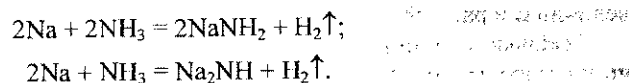


Під час пропускання суміші аміаку і повітря над платино-родієвим катализатором за температури  $750^\circ\text{C}$  аміак окиснюється до оксиду нітрогену(II):



На відміну від гідрогеновмісних сполук неметалів VI і VII груп аміак не виявляє кислотних властивостей. Проте атоми Гідрогену в молекулі  $\text{NH}_3$

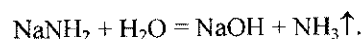
можуть замішуватись на атоми металів. Особливо під час взаємодії з активними металами аміак поводить себе подібно до води; під час нагрівання натрій витісняє водень з  $\text{NH}_3$ :



Далі може утворюватись і нітрид натрію  $\text{Na}_3\text{N}$ .

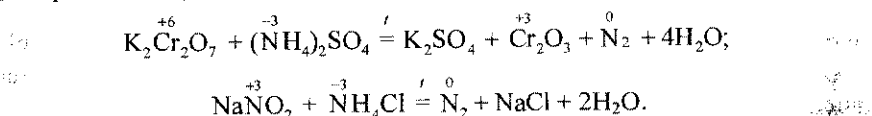
Сполуки типу  $\text{NaNH}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{NH}$  мають сольову природу і називаються відповідно амідом та імідом натрію.

Вода здатна розкладати амід натрію:

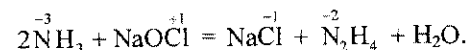


Амід натрію має сильні оснóвні і водовідбирні властивості, застосовується у виробництві барвника індиго.

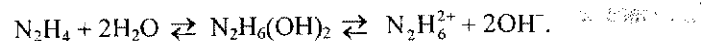
Аміак, як уже зазначалось, в окисно-відновних реакціях може виступати лише як відновник. Він окиснюється різними окисниками:  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{O}_2$ , нітритами, нітратами тощо. Наприклад:



Реакція окиснення аміаку гіпохлоритом натрію відбувається з утворенням гідразину:

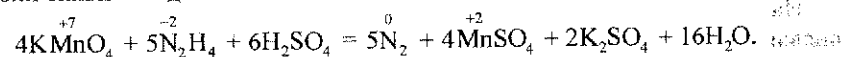


Гідразин  $\text{H}_2\ddot{\text{N}} - \ddot{\text{N}}\text{H}_2$  — безбарвна рідина з температурою плавлення  $2^\circ\text{C}$  і температурою кипіння  $113,5^\circ\text{C}$ . З водою і спиртом гідразин змішується в будь-яких співвідношеннях. Водні розчини його мають лужну реакцію. У молекулі гідразину атоми Нітрогену мають неподілені пари електронів, тому гідразин здатний до реакцій приєднання. Подібно до аміаку, гідразин має підвищену електронно-донорну здатність, оснóвні властивості гідразину виявлені сильніше, ніж в аміаку. Гідразин може приєднувати не тільки протон, а й поляризований атом Гідрогену:



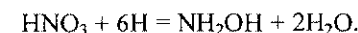
$\text{N}_2\text{H}_6(\text{OH})_2$  — слабка двохкислотна основа. З кислотами гідразин утворює два ряди солей — солі гідразонію  $[\text{N}_2\text{H}_6]\text{Cl}_2$  і  $[\text{N}_2\text{H}_5]\text{Cl}$ .

Гідразин і солі гідразонію значно менш стійкі, ніж аміак і сполуки амонію. Гідразин сильний відновник:

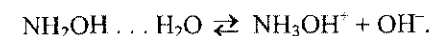


У суміші з киснем  $\text{N}_2\text{H}_4$  згоряє з виділенням величезної кількості теплоти, тому  $\text{N}_2\text{H}_4$  використовують як компонент ракетного палива. Гідразин і всі його сполуки дуже отруйні.

До гідрогеновмісних сполук Нітрогену належить також гідроксиламін  $\text{NH}_2\text{OH}$ , що має температуру плавлення  $33^\circ\text{C}$ . Це біла кристалічна речовина, яку можна добути під час електрохімічного відновлення нітратної кислоти атомарним воднем:

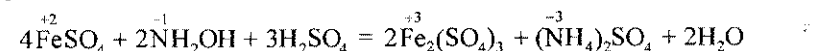


Пара  $\text{NH}_2\text{OH}$  шкідливо впливає на організм людини. Гідроксиламін з вибухом розкладається під час нагрівання, з водою змішується у будь-яких співвідношеннях. Подібно до  $\text{NH}_3$  і  $\text{N}_2\text{H}_4$ , водні розчини  $\text{NH}_2\text{OH}$  виявляють слабкі оснóвні властивості ( $K = 2 \cdot 10^{-8}$ ):

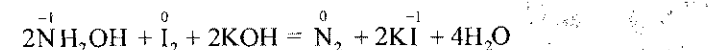


Гідроксиламін з водою утворює гідрат  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а з кислотами — солі гідроксиламонію, наприклад  $[\text{NH}_3\text{OH}]\text{Cl}$ .

Ступінь окиснення атома Нітрогену в молекулі гідроксиламіну дорівнює  $-1$ . Тому він може виявляти як відновні, так і окиснювальні властивості. Наприклад, у реакції



гідроксиламін виступає в ролі окисника, а в реакції



в ролі відновника.

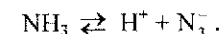
Гідроксиламін і солі гідроксиламонію застосовуються здебільшого в органічному синтезі.

Під час взаємодії нітритної кислоти з гідрaziном у водному розчині відбувається окисно-відновна реакція, внаслідок якої утворюється азидна кислота:



Азидна кислота  $\text{HN}_3$  — безбарвна рідина з різким запахом і температурою плавлення  $36^\circ\text{C}$ .  $\text{HN}_3$  можна добувати з її солей — азидів, діючи на них іншими кислотами.

Азидна кислота належить до слабких кислот ( $K = 3 \cdot 10^{-5}$ ). Водні розчини її дисоціюють:



Аніон  $\text{N}_3^-$  має лінійну будову:  $\text{N}=\text{N}=\text{N}$  з однаковими за міцністю зв'язками  $\text{N}=\text{N}$ , довжина яких дорівнює  $0,112\text{ нм}$ .

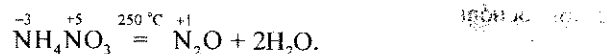
Азид-іони у сухому вигляді виявляють лише відновні властивості.

Азиди мають низьку термічну стійкість. Азиди малоактивних металів, наприклад меркурію, аргентуму і навіть плумбуму, розкладаються з вибухом під час удару. Азидом плумбуму  $Pb(N_3)_2$  наповнюють капсули-детонатори.

#### § 4.4. ОКСИГЕНОВМІСНІ СПОЛУКИ НІТРОГЕНУ

Нітроген з Оксигеном утворює шість оксидів:  $N_2O$ ,  $NO$ ,  $N_2O_3$ ,  $NO_2$ ,  $N_2O_4$ ,  $N_2O_5$ , в яких виявляє ступені окиснення відповідно +1, +2, +3, +4, +4, +5. Всі оксиди нітрогену за винятком  $N_2O$  дуже отруйні.

Оксид нітрогену(I) добувають нагріванням нітрату амонію:

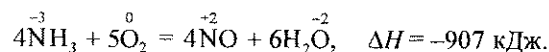


Молекула  $N_2O$  має лінійну будову, довжина зв'язку  $d(N-H) = 0,113$  нм,  $d(N-O) = 0,118$  нм;  $N_2O$  — несолетворний оксид, термодинамічно нестійка сполука ( $\Delta G_f^0 = 104$  кДж/моль).

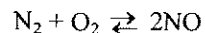
Оксид нітрогену(I) — безбарвний газ, солодкуватий на смак; має слабкий приємний запах, температуру плавлення  $-91^\circ C$ , а температуру кипіння  $-88^\circ C$ . Вдихання великої кількості  $N_2O$  викликає стан, подібний до сп'яніння, звідси його інша назва — «веселильний газ». Суміш оксиду нітрогену(I) із киснем іноді застосовується для наркозу.

$N_2O$  погано розчиняється у воді (в 1 об'ємі  $H_2O$  за температури  $20^\circ C$  розчиняється 0,63 об'єму  $N_2O$ ), оксид нітрогену(I) не реагує з водою.

Оксид нітрогену(II) у великих кількостях добувають у виробництві  $HNO_3$  окисненням  $NH_3$  на каталізаторах на основі платини:



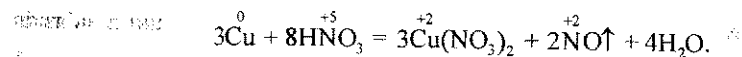
За температури  $3000-4000^\circ C$  (температура електричної дуги) у рівноважній суміші



міститься значна кількість  $NO$ . У природі  $NO$  утворюється під час грозових розрядів.

$NO$  — безбарвний газ, отруйний, важко зріджується; рідкий оксид нітрогену(II) кипить за температури  $151,7^\circ C$ , а тведне за температури  $163,7^\circ C$ . Оксид нітрогену(II) належить до несолетворних оксидів, у воді він розчиняється погано (в 1 об'ємі води за температури  $0^\circ C$  розчиняється 0,07 об'єму  $NO$ ).

У лабораторних умовах  $NO$  добувають під час взаємодії 30—35%-го розчину  $HNO_3$  з міддю:



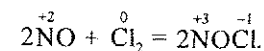
Подібно до оксиду нітрогену(I) оксид нітрогену(II) термодинамічно нестійка сполука ( $\Delta G_f^0 = 86,6$  кДж/моль). За кімнатної температури  $NO$  не розкладається, оскільки його молекули достатньо міцні. Реакція розкладу  $NO$  на кисень і азот набуває помітної швидкості лише за температур понад  $1000^\circ C$ .

Молекула  $NO$  містить непарне число електронів. Наявністю неспареного електрона на розпушуючій орбіталі зумовлена здатність  $NO$  до утворення досить нестійкого димера  $ON-NO$ . Оксид нітрогену(II) у твердому стані цілком складається з молекул  $N_2O_2$ , а рідкий містить лише 25 %  $N_2O_2$ .

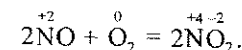
Молекули  $NO$  можуть приєднуватись до катіонів і до нейтральних атомів металів з утворенням нітрозил-комплексів, наприклад  $Ru(NO)_5$ , що пояснюється електроно-донорними властивостями оксиду нітрогену(II) (наявністю неподілених пар електронів біля атомів Нітрогену та Оксигену) та енергетичною нестійкістю молекули  $NO$  (наявністю неспарених електронів).

Від молекули  $NO$  можна також відщепити неспарений електрон, внаслідок чого утвориться нітрозил-іон  $NO^+$ . Похідними нітрозил-іонів є, наприклад, солеподібні сполуки типу  $NOClO_4$ ,  $(NO)_2SeO_4$ .

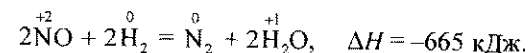
Нітрозилгалогеніди утворюються під час взаємодії  $NO$  з галогенами:



Оксид нітрогену(II) характеризується окисно-відновною двоїстістю, однак переважаючою є відновна функція. За кімнатної температури й атмосферного тиску окиснення  $NO$  відбувається миттєво:



Взаємодіючи з сильними відновниками,  $NO$  відновлюється:

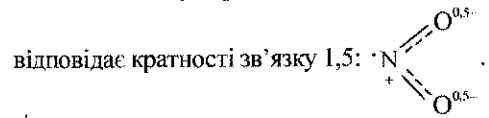


Ця реакція відбувається з вибухом, оскільки виділяється велика кількість енергії.

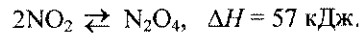
Оксид нітрогену(IV)  $NO_2$  — газ бурого кольору, отруйний, має неприємний запах, легко зріджується у рідину червонуватого кольору, температура кипіння  $NO_2$  дорівнює  $21,3^\circ C$ . Під час охолодження рідкого  $NO_2$  утворюються безбарвні кристали, що мають температуру плавлення  $-11^\circ C$ .

Молекула  $NO_2$  має кутову форму ( $\angle ONO = 126^\circ$ ). Довжина зв'язку  $d(N-O) = 0,120$  нм. У молекулі  $NO_2$  атом Нітрогену перебуває в стані  $sp^2$ -гібридизації (за рахунок  $2s$ -,  $2p_x$ - і  $2p_y$ -орбіталей). Одну з  $sp^2$ -гібридизованих орбіталей ( $\sigma MO$ ) займає неспарений електрон, що зумовлює парамагнітні властивості

оксиду нітрогену (IV), дві інші  $sp^2$ -орбіталі беруть участь в утворенні  $\sigma$ -зв'язків N—O (двох  $\sigma^{3p}$  МО). Крім того,  $2p_z$ -орбіталі атома Нітрогену і  $2p_x$ -орбіталі двох атомів Оксигену беруть участь в утворенні делокалізованого  $\pi$ -зв'язку ( $\pi^{3p}$  МО). Це

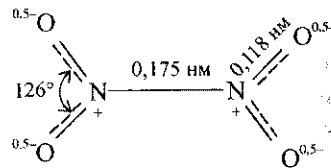


У газоподібному і рідкому станах молекула  $\text{NO}_2$  димеризується:



За температури понад  $140^\circ\text{C}$ ,  $\text{NO}_2$  існує цілком у мономерному стані, а внаслідок охолодження утворюється  $\text{N}_2\text{O}_4$ . За температури  $12^\circ\text{C}$  практично весь оксид нітрогену(IV) перетворюється на  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

Димер  $\text{N}_2\text{O}_4$  має таку будову:

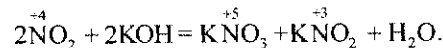


При підвищеній температурі  $\text{NO}_2$  — сильний окисник (в ньому згоряють C, S, P). За температури понад  $500^\circ\text{C}$   $\text{NO}_2$  розкладається на  $\text{NO}$  і  $\text{O}_2$ .

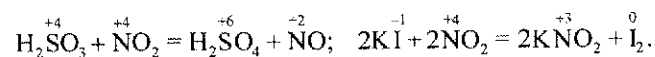
У кислотно-основних перетвореннях оксид нітрогену(IV) поводить себе як кислотний оксид, він добре розчиняється у воді з утворенням нітратної й нітритної кислот:



У разі взаємодії з лугами оксид нітрогену(IV) утворює нітрат і нітрит:



З наведених рівнянь реакцій взаємодії  $\text{NO}_2$  з водою і лугом видно, що  $\text{NO}_2$  може бути як окисником, так і відновником. Проте на відміну від  $\text{NO}$  для  $\text{NO}_2$  більш характерною є окиснювальна функція. Він легко окиснює  $\text{H}_2\text{SO}_3$  до  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , йодид-іони до вільного йоду тощо:



Оксид нітрогену(IV) виявляє окиснювальну здатність і відносно оксиду нітрогену(II). Під час взаємодії  $\text{NO}$  з  $\text{NO}_2$  утворюється оксид нітрогену(III), або ангідрид нітритної кислоти:



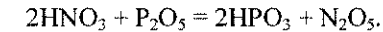
$\text{N}_2\text{O}_3$  — темно-синя рідина, що розкладається на  $\text{NO}$  і  $\text{NO}_2$  навіть за низь-

ких температур. Молекула  $\text{N}_2\text{O}_3$  має таку будову:

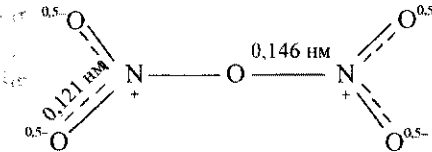
$$\text{O}=\overset{+}{\text{N}}-\overset{+}{\text{N}}\begin{array}{l} \text{=O}^{0.5-} \\ \text{=O}^{0.5-} \end{array}$$

Внаслідок розчинення  $\text{N}_2\text{O}_3$  у воді утворюється нітритна кислота  $\text{HNO}_2$ .

Оксид нітрогену(V), або ангідрид нітратної кислоти можна добути, діючи оксидом фосфору(V) на нітратну кислоту:

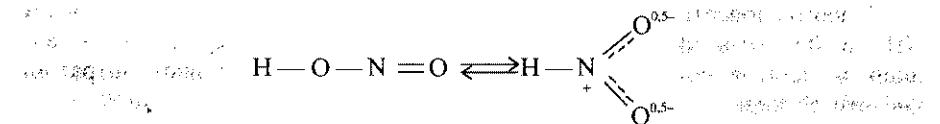


$\text{N}_2\text{O}_5$  — біла кристалічна речовина, яка навіть за кімнатної температури розкладається на  $\text{NO}_2$  і  $\text{O}_2$ , дуже сильний окисник. Органічні речовини в середовищі  $\text{N}_2\text{O}_5$  займаються. Будову молекули  $\text{N}_2\text{O}_5$  можна подати так:



Внаслідок розчинення  $\text{N}_2\text{O}_5$  у воді утворюється нітратна кислота.

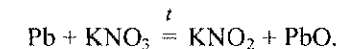
Нітритна кислота  $\text{HNO}_2$  відома лише в розчині. Це слабка кислота ( $K_1 = 5 \cdot 10^{-4}$ ). Для  $\text{HNO}_2$  можливі дві таутомерні структури:



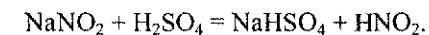
Солі  $\text{HNO}_2$  називаються нітритами. Нітрити лужних і лужноземельних металів добре розчинні у воді. Всі нітрити отруйні.

Нітрит натрію  $\text{NaNO}_2$  застосовується в органічному синтезі для виробництва азобарвників.

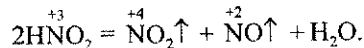
Нітрити лужних і лужноземельних металів можна добути термічним розкладанням відповідних нітратів. Реакція відбувається легше за наявності свинцю:



Нітрити як солі слабкої кислоти легко розкладаються іншими кислотами:



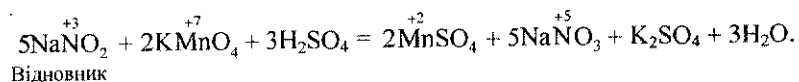
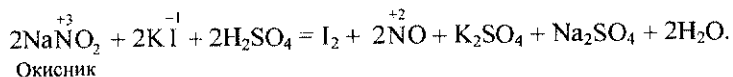
Нітритна кислота нестійка сполука, вона розкладається з виділенням  $\text{NO}$  і  $\text{NO}_2$ :



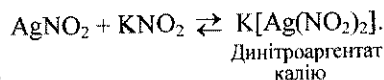
Остання реакція є реакцією самоокиснення-самовідновлення, її використовують для виявлення нітрит-іонів.

Нітрити значно стійкіші, ніж сама нітритна кислота. Нітрити лужних металів плавляться без розкладання.

Нітритна кислота та її солі завдяки наявності атома Нітрогену з проміжним ступенем окиснення можуть виявляти як окиснювальні, так і відновні властивості, наприклад:

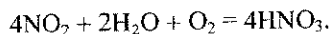


Іон  $\text{NO}_2^-$  деякою мірою є псевдогалогенід-іоном, а отже, він подібний до йонів  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  та  $\text{I}^-$  тим, що осаджується йоном аргентуму, а також здатністю виступати в ролі ліганда. Так,  $\text{AgNO}_2$  розчиняється в надлишку нітрит-іонів:



Нітратна кислота  $\text{HNO}_3$  та її солі мають велике значення в хімії і хімічній технології.

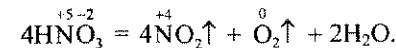
У промисловості нітратну кислоту добувають каталітичним окисненням  $\text{NH}_3$  до  $\text{NO}$ , потім  $\text{NO}$  окиснюють киснем повітря до  $\text{NO}_2$  і суміш  $\text{NO}_2$  з надлишком повітря поглинають водою або розбавленим розчином нітратної кислоти. Сумарне рівняння цієї реакції можна записати так:



Цим способом добувають 50%-й розчин нітратної кислоти. Кислоту, що містить 98 %  $\text{HNO}_3$ , добувають перегонкою 50%-го розчину  $\text{HNO}_3$  за наявності  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , що відіграє роль водовідбирного засобу.

У промислових масштабах випускається розбавлена (45-, 47- і 55%-ві розчини) і концентрована (~98%-й розчин) нітратна кислота. Останню перевозять в алюмінієвих цистернах.

Чиста нітратна кислота — безбарвна рідина з температурою кипіння 86, температурою замерзання  $-41^\circ\text{C}$  і густиною  $1,51 \text{ г/см}^3$ . На повітрі  $\text{HNO}_3$  «димить», оскільки її пара утворює з вологою повітря дрібні краплі туману. Висококонцентрована нітратна кислота має буре забарвлення внаслідок того, що під впливом світла відбувається її розкладання з виділенням  $\text{NO}_2$ , який має буре забарвлення:



Аналогічно розкладається нітратна кислота й під час нагрівання. Розбавлений розчин  $\text{HNO}_3$  за звичайних умов не розкладається.  $\text{HNO}_3$  поводить себе як стійка і дуже сильна кислота. З водою нітратна кислота утворює азотропну суміш, що містить 68,4 %  $\text{HNO}_3$  і кипить за температури  $121,9^\circ\text{C}$  (за тиску 101 кПа). Нітратна кислота з водою утворює декілька гідратів:  $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  тощо.

На рис. 39 зображено схему будови молекули  $\text{HNO}_3$ . Молекула  $\text{HNO}_3$  плоска; два атоми Оксигену сполучені з атомом Нітрогену зв'язками однакової довжини ( $d(\text{—N}) = 0,121 \text{ нм}$ ) під кутом  $130^\circ$ , а третій має більшу довжину зв'язку ( $d(\text{O—N}) = 0,141 \text{ нм}$ ) і менший кут. З третім атомом Оксигену сполучається Гідроген ( $d(\text{O—H}) = 0,096 \text{ нм}$ ), валентний кут  $\angle \text{HON}$  дорівнює  $102^\circ$ . Така форма молекули  $\text{HNO}_3$  зумовлює її високу полярність і низьку стійкість.

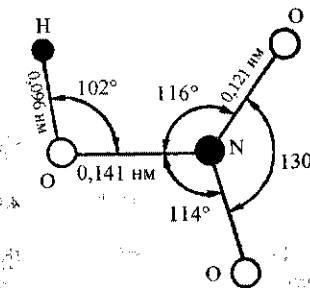
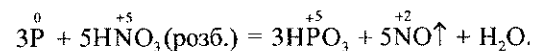
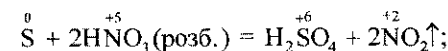


Рис. 39. Схема будови молекули  $\text{HNO}_3$

Як концентрована, так і розбавлена нітратна кислота є сильним окисником. Вона окиснює майже всі метали і неметали. Так, під час взаємодії з нітратною кислотою сірки утворюється сульфатна кислота, фосфору — метафосфатна кислота:



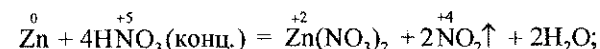
Нітратна кислота взаємодіє з усіма металами (за винятком золота, платини, танталу, родію, іридію), перетворюючи їх на нітрати.

Деякі метали концентрована  $\text{HNO}_3$  пасивує. Такі метали, як  $\text{Cr}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Al}$  під дією концентрованої нітратної кислоти переходять у пасивний стан, але розчиняються в розбавленій  $\text{HNO}_3$ .

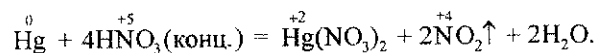
В окисно-відновних реакціях  $\text{HNO}_3$  виступає завжди як сильний окисник. Утворення тих або тих продуктів відновлення  $\text{HNO}_3$  залежить як від активності відновника, так і від концентрації кислоти.

Нітратна кислота може відновлюватись до різних продуктів:  $\overset{+4}{\text{NO}}_2$ ,  $\overset{+3}{\text{N}_2\text{O}_3}$ ,  $\overset{-2}{\text{NO}}$ ,  $\overset{+1}{\text{N}_2\text{O}}$ ,  $\overset{0}{\text{N}_2}$ ,  $\overset{-3}{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ .

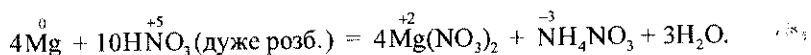
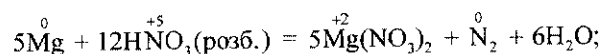
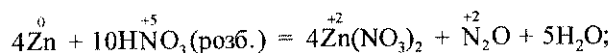
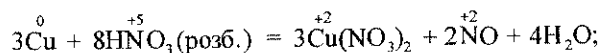
Концентрована нітратна кислота здатна відновлюватися металами різної активності, неметалами та різними сполуками до оксиду нітрогену(IV), наприклад:







Під час взаємодії розбавленої  $\text{HNO}_3$  з малоактивними металами виділяється оксид нітрогену(II). Активні метали (залізо, цинк) можуть відновлювати розбавлену нітратну кислоту до оксиду нітрогену(I) або вільного азоту, а дуже розбавлену навіть до йона амонію, наприклад:

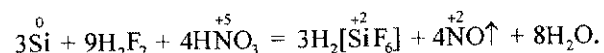
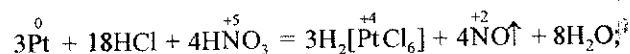


Такі прості речовини, як силіцій, золото, платина, іридій, ніобій, тантал, вольфрам, титан, цирконій, гафній, хром, залізо, у концентрованій нітратній кислоті не розчиняються завдяки утворенню на їхній поверхні стійких оксидних плівок. Кальцій і стронцій у концентрованій  $\text{HNO}_3$  утворюють нерозчинні за даних умов нітрати.

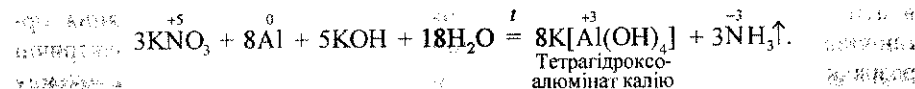
Для кращої розчинності кальцію, стронцію, заліза і хрому кислоту слід розбавити водою.

Розчинність інших згаданих вище речовин можна підвищити введенням йонів-комплексоутворювачів, якими можуть бути хлорид- та фторид-іони. У разі додавання останніх окиснювальна здатність  $\text{HNO}_3$  відносно Au, Si тощо стає ефективнішою внаслідок утворення добре розчинних комплексних кислот:  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$  — гексафторосилікатної,  $\text{H}_2[\text{WF}_6]$  — октафторовольфрамової,  $\text{H}[\text{AuCl}_4]$  — тетрахлороауратної,  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  — гексахлороплатинатної.

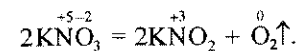
Отже, реакції розчинення золота, платини, силіцію у суміші кислот можна подати у вигляді таких рівнянь:



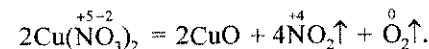
Солі  $\text{HNO}_3$  — нітрати, добре розчинні у воді. Розчини нітратів мають слабкі окиснювальні властивості. Цинк і алюміній у лужному розчині відновлюють нітрати і нітрити до аміаку:



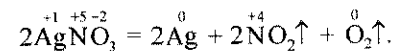
Під час нагрівання нітрати розкладаються. Нітрати лужних металів перетворюються на нітрити:



Нітрати менш активних металів розкладаються на оксид металу, оксид нітрогену(IV) і кисень:



Під час розкладання нітратів металів, оксиди яких нестійкі, виділяється вільний метал:



Інакше розкладається нітрат амонію  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . За порівняно невисоких температур продуктами розкладання є  $\text{N}_2\text{O}$  і  $\text{H}_2\text{O}$ ; за високих температур і під дією вибухів утворюються  $\text{NO}$  або  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$  (за цих умов  $\text{N}_2\text{O}$  нестійкий).

Найбільша кількість азоту йде на синтез аміаку, з якого, в свою чергу, добувають  $\text{HNO}_3$  та інші хімічні продукти. Велика кількість  $\text{NH}_3$  і  $\text{HNO}_3$  йде на синтез органічних речовин. Майже всі вибухові речовини — це нітрогеновмісні сполуки або суміші.

Азот використовують для створення інертної атмосфери; рідкий азот — для досягнення низьких температур.

Найбільше значення мають нітрати калію, натрію, амонію і кальцію, які називають селітрами. Всі селітри застосовують як мінеральні добрива.  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3$  використовують також у виробництві скла, як консерванти у харчовій промисловості.

#### § 4.5. КОЛООБІГ НІТРОГЕНУ В ПРИРОДІ

У природі відбувається безперервний колообіг Нітрогену. Внаслідок гниття органічних речовин значна частина Нітрогену, що входить до їх складу, перетворюється на аміак. Під впливом нітрифікуючих бактерій, що містяться в ґрунті, аміак окиснюється до нітратної кислоти, яка, реагуючи з карбонатами ґрунту, утворює нітрати.

Проте не весь Нітроген, що входить до складу рослин, які загинули, надходить знову у ґрунт. У процесі гниття деяка частина Нітрогену завжди виділяється у вільному стані у вигляді азоту. Завдяки діяльності денітрифікуючих бактерій, які в разі недостатнього доступу повітря здатні відбирати Оксиген у нітратів, які внаслідок цього руйнуються, вільний азот виділяється

в атмосферу. Вільний азот може також виділятися під час згоряння органічних речовин, спалювання кам'яного вугілля, дров, торфу. Електричні розряди призводять до утворення в атмосфері певної кількості оксиду нітрогену(II), який, окиснюючись до оксиду нітрогену(IV), утворює з водою нітратну кислоту.  $\text{HNO}_3$  у ґрунті перетворюється на нітрати. Джерелом поповнення запасу нітрогеновмісних сполук у ґрунті є життєдіяльність азотобактерій, які здатні засвоювати атмосферний азот. Ці бактерії інакше називаються бульбочковими, оскільки часто поселяються на коренях рослин родини бобових у вигляді бульбочок. Переробляючи азот на нітрогеновмісні сполуки, ці бактерії забезпечують можливість засвоєння його рослинами, де він перетворюється на білок та інші речовини.

Проте у ґрунт необхідно вносити добрива для поповнення запасу найважливіших елементів живлення рослин, зокрема Нітроген, оскільки щороку з полів з урожаєм виноситься величезна кількість білків.

Спеціальна галузь хімії — агрохімія — займається вивченням питань живлення рослин і підвищення їх урожайності за допомогою добрив.

#### § 4.6. ФОСФОР. ДОБУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ФОСФОРУ

Фосфор досить поширений елемент: вміст його в земній корі становить 0,04 %. У вільному стані Фосфор у природі не трапляється. Основними мінералами Фосфору є фосфорит  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  та апатит, що містить крім  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  ще й  $\text{CaF}_2$  і  $\text{CaCl}_2$ . Великі поклади фосфориту є в Південному Казахстані, апатиту — на Кольському півострові, Забайкаллі та в Україні.

Фосфор має тільки один природний нуклід  $^{31}\text{P}$ . Добуто штучні радіоактивні ізотопи. Фосфор є компонентом білків, входить до складу кісток, речовини мозку.

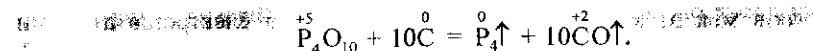
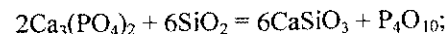
Велика кількість Фосфору міститься в кістках хребетних тварин в основному у вигляді сполук  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$  та  $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Фосфор — необхідний елемент і для життєдіяльності рослин.

У вигляді кислотного залишку фосфатної кислоти Фосфор входить до складу нуклеїнових кислот, які є в усіх живих організмах. Нуклеїнові кислоти беруть участь у передаванні спадкових ознак живої клітини.

Фосфор потрапляє до рослин з ґрунту, а в організми людини і тварин надходить під час споживання рослинної їжі. Виділяючись з організмів людини і тварин, Фосфор знову потрапляє в ґрунт, але вже в більш мінералізованому вигляді. В організмі людини міститься близько 1,5 кг фосфору.

Фосфор добувають з фосфоритів. Для цього подрібнений фосфорит змішують з піском і коксом, суміш нагрівають в електропечах до 1400—1500 °С без доступу повітря. У цьому разі відбуваються такі реакції:



Фосфор, що утворюється внаслідок реакції, переходить у пару, яка конденсується у приймачі під водою.

Відомо кілька алотропних видозмін Фосфору. Найбільш вивчені з них білий, червоний та чорний фосфор.

За звичайних умов фосфор — тверда речовина. Пара фосфору складається з молекул  $\text{P}_4$ , які за температури понад 800 °С розщеплюються на дві молекули  $\text{P}_2$ .

У разі швидкого охолодження пари фосфору добувають білий фосфор. Це кристалічна речовина з температурою плавлення 44 і температурою кипіння 280 °С. Білий фосфор легко окиснюється, тому його зберігають під водою. Під впливом світла білий фосфор перетворюється на червоний. Білий фосфор — вогнебезпечний і дуже отруйний. Сильно отруйними є також сполуки Фосфору, де він виявляє нижчі ступені окиснення. Білий фосфор має молекулярні кристалічні ґратки, що складаються з тетраедричних молекул.

Червоний фосфор — це дрібнокристалічна малолетка речовина. В органічних розчинниках не розчиняється. Його добувають з білого фосфору нагріванням протягом 50 год без доступу повітря під тиском 152 кПа до температури 280—340 °С. Процес переходу білого фосфору в червоний каталізується йодом.

Червоний фосфор не є чистою модифікацією, це суміш трьох модифікацій, серед яких переважає червоний фосфор. Червоний фосфор не отруйний, повільно окиснюється на повітрі, не світиться в темряві. Займається лише в разі нагрівання на повітрі до 260 °С. Під час нагрівання до 423 °С червоний фосфор сублімується, в разі охолодження його пари утворюється білий фосфор.

Найстійкішою модифікацією Фосфору є чорний фосфор. Він утворюється з білого за тиску 1,2 ГПа і температури 200 °С. Зниження тиску до атмосферного не приводить до зворотного переходу чорного фосфору в білий. Чорний фосфор подібний до графіту. Він м'який, жирний на дотик, є напівпровідником. Його ромбічні кристали мають шарувату будову. Чорний фосфор займається лише за температури 490 °С. За кімнатної температури він не розчиняється в жодному розчиннику, не отруйний, хімічно малоактивний.

Фосфор ( $3s^2 3p^3 3d^0$ ) за числом електронів у зовнішньому електронному шарі атома є аналогом Нітрогену, однак наявність вільних  $d$ -орбіталей у зовнішньому електронному шарі його атома спричинює відмінність властивостей сполук Фосфору від властивостей сполук Нітрогену.

На відміну від Нітрогену, максимальна ковалентність атома Фосфору дорівнює шести. За цієї ковалентності для атома Фосфору найхарактерніший  $sp^3$ -гібридизований стан (чотири  $\sigma$ -зв'язки і два  $\pi$ -зв'язки). Отже, сталі координаційні числа для Фосфору дорівнюють 4 і 6. У разі переходу від N до P міцність зв'язків  $E\text{---}H$  внаслідок збільшення радіусів атомів послаблюється, а міцність зв'язків  $E\text{---}O$  значно зростає завдяки утворенню донорно-акцептор-

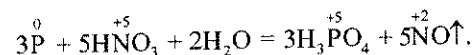
них π-зв'язків між атомами Фосфору і донорами пар електронів атомами Оксигену.

Утворенням донорно-акцепторних зв'язків пояснюється інтенсивна взаємодія фосфору з киснем, стійкість оксигеновмісних сполук Фосфору.

Для Фосфору характерні такі ступені окиснення: -3 (фосфін  $\text{PH}_3$ ), +1 (гіпофосфіт натрію  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ), +3 (фосфітна кислота  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ), +5 (фосфатна кислота  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Найхарактернішим для нього є ступінь окиснення +5.

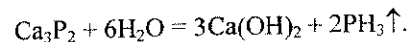
У молекулі  $\text{P}_4$  зв'язок P—P не дуже міцний, тому, на відміну від азоту, білий фосфор поводить себе як активний неметал вже за звичайних умов. Інші модифікації Фосфору виявляють високу реакційну здатність у разі нагрівання.

Фосфор активно реагує з галогенами, сіркою, металами, розчиняється в нітратній кислоті:

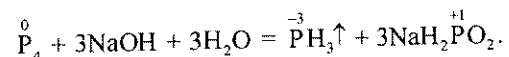


Під час нагрівання фосфору з металами утворюються фосфіди. Добуто фосфіди як дуже активних металів ( $\text{Ca}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Mg}_3\text{P}_2$ ,  $\text{Ba}_3\text{P}_2$ ), так і малоактивних металів ( $\text{CuP}_2$ ,  $\text{NbP}$ ,  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ ). Фосфіди малоактивних металів порівняно з такими, як  $\text{Ca}_3\text{P}_2$ , стійкіші проти дії різних хімічних реагентів. Фосфіди активних металів розкладаються водою і кислотами-неокисниками з утворенням фосфіну  $\text{PH}_3$ .

На відміну від азоту, фосфор з воднем не взаємодіє. Газоподібний фосфороводень (фосфін) добувають гідролізом фосфіду кальцію:



Фосфін утворюється також під час нагрівання суміші білого фосфору і концентрованого розчину лугу, у цьому разі відбувається реакція диспропорціонування:



Фосфін — газ із запахом гнилої риби, має температуру плавлення  $-133^\circ\text{C}$ , а температуру кипіння  $-88^\circ\text{C}$ . Основні властивості фосфіну виражені слабкіше, ніж аміаку, він погано розчиняється у воді і, на відміну від  $\text{NH}_3$ , не взаємодіє з нею.  $\text{PH}_3$  дуже отруйний. Молекула  $\text{PH}_3$  полярна, оскільки вона має форму трикутної піраміди з атомом Фосфору у вершині; довжина зв'язків  $d(\text{P—H}) = 0,142 \text{ нм}$ , а валентні кути  $\angle \text{HPH} = 93,5^\circ$ .

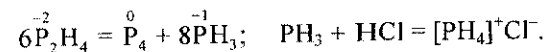
З сильними кислотами  $\text{PH}_3$  утворює солі фосфонію, аналогічні солям амонію, але значно менш стійкі:



У воді солі фосфонію повністю гідролізують.

Фосфін — енергійний відновник. На повітрі він окиснюється з утворенням  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

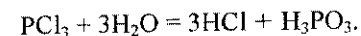
Відома й інша сполука Фосфору з Гідрогеном — дифосфін  $\text{P}_2\text{H}_4$  (аналог гідразину), який є рідиною з температурою плавлення  $-99^\circ\text{C}$  і температурою кипіння  $63^\circ\text{C}$ . На повітрі дифосфін займається. Дифосфін утворюється як побічний продукт у разі добування  $\text{PH}_3$  гідролізом фосфідів.  $\text{P}_2\text{H}_4$ , на відміну від  $\text{PH}_3$ , з кислотами не взаємодіє. За наявності концентрованої  $\text{HCl}$  дифосфін розкладається на фосфін і фосфор:



З галогенами фосфор сполучається безпосередньо з виділенням великої кількості теплоти. За надлишку фосфору утворюється сполука  $\text{PF}_3$ , за надлишку галогенів —  $\text{PF}_5$ .

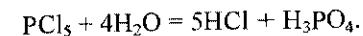
Практичне застосування знайшли в основному сполуки Фосфору з Хлором.

$\text{PCl}_3$  — хлорид фосфору(III) — це рідина з температурою кипіння  $75^\circ\text{C}$ . Під час взаємодії з водою повністю гідролізує з утворенням хлоридної і фосфітної кислот:



Отже,  $\text{PCl}_3$ , як і  $\text{PCl}_5$ , є галогенангідридом.

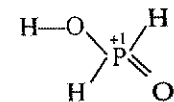
Хлорид фосфору(V)  $\text{PCl}_5$  — це тверда біла маса, яка розкладається водою на хлоридну та ортофосфатну кислоти:



$\text{PCl}_5$  і  $\text{PCl}_3$  застосовуються в органічному синтезі.

## § 4.7. ОКСИГЕНОВМІСНІ СПОЛУКИ ФОСФОРУ

Фосфор має дуже високу спорідненість до Оксигену. Сполучаючись з киснем, фосфор утворює оксид фосфору(III)  $\text{P}_2\text{O}_3$  й оксид фосфору(V)  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Під час взаємодії фосфору з лугом, крім фосфіну, утворюються гіпофосфіти, солі гіпофосфітної кислоти  $\text{H}_3\text{PO}_2$ . Будова молекули  $\text{H}_3\text{PO}_2$  відповідає формулі

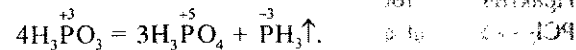


Ця кислота одноосновна, досить сильна ( $K_a = 10^{-1}$ ). Ступінь окиснення Фосфору в молекулі  $\text{H}_3\text{PO}_2$  низький (+1), сама кислота та її солі є дуже активними відновниками. Гіпофосфіти використовують як відновники під час хімічного нікелювання. Ангідриду  $\text{H}_3\text{PO}_2$  не добуто.

Оксид фосфору(III)  $P_2O_3$ , або ангідрид фосфітної кислоти, утворюється в разі повільного окиснення фосфору. Це білі кристали, що плавляться за температури  $23,8^\circ C$ . За молекулярною масою  $P_2O_3$  відповідає формулі  $P_4O_6$ . Під час взаємодії  $P_2O_3$  з водою утворюється фосфітна кислота  $H_3PO_3$ , яка у чистому вигляді є безбарвною кристалічною речовиною. У розчині  $H_3PO_3$  дисоціює як двохосновна кислота середньої сили ( $K_{a1} = 2 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_{a2} = 3 \cdot 10^{-7}$ ).

Солі  $H_3PO_3$  називаються фосфітами. Більшість фосфітів не розчиняється у воді, за винятком фосфітів лужних металів, амонію і кальцію.  $P_4O_6$ ,  $H_3PO_3$  і фосфіти є отруйними речовинами. Іноді кислоту  $H_3PO_3$  називають ортофосфітною, оскільки відомі солі метафосфітної кислоти  $HPO_2$ .

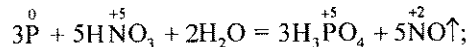
Всі оксигеновмісні сполуки фосфору(III) мають сильні відновні властивості. Проте в кислому розчині активні метали відновлюють  $H_3PO_3$  до  $PH_3$ . Під час нагрівання  $H_3PO_3$  диспропорціонує:



Оксид фосфору(V)  $P_2O_5$ , або ангідрид фосфатної кислоти — це біла снігоподібна маса, що утворюється під час горіння фосфору на повітрі або у кисні. Молекулярна маса оксиду фосфору(V) відповідає формулі  $P_4O_{10}$ . Оксид фосфору(V) сильний водовідбирний засіб, притягуючи вологу, він перетворюється на розпливчасту масу метафосфатної кислоти.

**Фосфатні кислоти.** З усіх фосфатних кислот найбільше значення має ортофосфатна, яку часто називають просто фосфатною. Це тверда речовина з температурою плавлення  $42^\circ C$ . Розплавлена  $H_3PO_4$  та її концентровані розчини (~80 %) мають велику в'язкість, що зумовлено наявністю міжмолекулярних водневих зв'язків  $P—O \cdots H—O—P$  та  $P—O \cdots H—OH$ .

Великі кількості  $H_3PO_4$  добувають розчиненням оксиду фосфору(V) у гарячій воді (реакція йде дуже енергійно), окисненням фосфору нітратною кислотою та під дією сульфатної кислоти на ортофосфат кальцію:



Ортофосфатна кислота може викристалізуватися у вигляді безбарвних ромбічних призм. Будову молекули  $H_3PO_4$  зображено на рис. 40. Довжина зв'язків  $d(P=O) = 0,152$  нм, а  $d(P—OH) = 0,157$  нм; валентні кути  $\angle O=P—OH = 112^\circ$ , а  $\angle HO—P—OH = 106^\circ$ . Ці довжини зв'язків і величина валентних кутів стають однаковими під час утворення ортофосфат-іона  $PO_4^{3-}$ , який має форму правильного

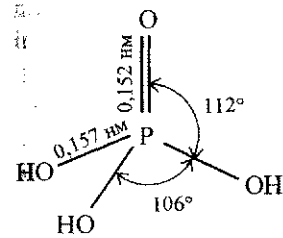


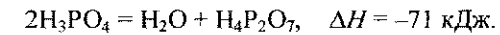
Рис. 40. Схема будови молекули  $H_3PO_4$

тетраедра з довжиною зв'язку  $d(P—O) = 0,154$  нм.

$H_3PO_4$  дуже добре розчиняється у воді, це кислота середньої сили ( $K_{a1} = 7 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{a2} = 6 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{a3} = 10^{-11}$ ).

На відміну від метафосфатної кислоти,  $H_3PO_4$  не отруйна, утворює одно-, дво- і тризаміщені солі. Середні солі цієї кислоти називаються фосфатами, кислоти — гідрогенфосфатами і дигідрогенфосфатами. Дигідрогенфосфати добре розчиняються у воді, а більшість фосфатів і гідрогенфосфатів — погано, за винятком солей лужних металів та амонію.

Під час нагрівання до  $225^\circ C$  ортофосфатна кислота частково втрачає воду і переходить у дифосфатну кислоту:



Фосфати у водних розчинах гідролізують. Розчини фосфатів лужних металів мають сильнолужну реакцію, розчини гідрогенфосфатів лужних металів — слабколужну, розчини дигідрогенфосфатів — слабкокисло.

Дифосфатна кислота — це безбарвні кристали з температурою плавлення  $61^\circ C$ . Будова молекули  $H_4P_2O_7$  показана на рис. 41.  $H_4P_2O_7$  добре розчиняється у воді, вона сильніша, ніж  $H_3PO_4$  ( $K_{a1} = 3 \cdot 10^{-2}$ ;  $K_{a2} = 4 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{a3} = 2 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_{a4} = 5 \cdot 10^{-10}$ ). Для  $H_4P_2O_7$  відомі кислоти ( $Na_2H_2P_2O_7$ ) і середні ( $Na_4P_2O_7$ ) солі. Кислі солі дифосфатної кислоти розчиняються у воді, середні — малорозчинні.

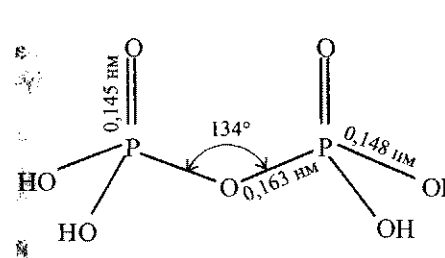


Рис. 41. Схема будови молекули  $H_4P_2O_7$

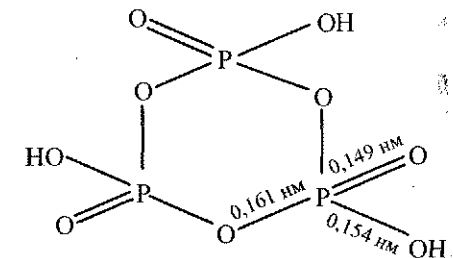


Рис. 42. Схема будови молекули  $(HPO_3)_3$

Поліметафосфатні кислоти  $(HPO_3)_n$ , де  $n \geq 3$ , циклічні. На рис. 42 зображено схему будови молекули триметафосфатної кислоти. Часто склад поліметафосфатних кислот виражають простішою формулою  $HPO_3$ . Ці кислоти подібні до скла, добре розчиняються у воді, належать до кислот середньої сили. Поліметафосфатні кислоти отруйні, їхні солі називаються метафосфатами. Кільця поліметафосфатних кислот здатні з часом розщеплюватися з утворенням ланцюгових поліфосфатних кислот. Всі поліфосфатні кислоти та їхні солі під дією води та внаслідок нагрівання здатні переходити в ортофосфатну кислоту або в ортофосфати. Саме цим можна пояснити те, що під час взаємодії оксиду фосфору(V) з гарячою водою утворюється  $H_3PO_4$ .

#### § 4.8. ЗАСТОСУВАННЯ ФОСФОРУ ТА СПОЛУК ФОСФОРУ

Фосфор як проста речовина застосовується для добування  $P_4O_{10}$  та  $H_3PO_4$ , у сірниковому виробництві, в органічному синтезі,  $P_4O_{10}$  — найефективніший водовідбирний засіб. Найбільша кількість сполук Фосфору йде на виробництво мінеральних добрив. Фосфорити й апагити — природні сполуки Фосфору — не розчиняються у воді і тому погано засвоюються рослинами. Хімічна промисловість виробляє розчинні фосфорні добрива — суперфосфат, подвійний суперфосфат, преципітат.

Суперфосфат виготовляють нагріванням суміші дрібно розмеленого фосфориту з сульфатною кислотою:



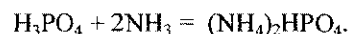
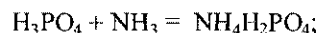
Дигідрогенфосфат кальцію розчиняється у воді і тому легко засвоюється рослинами. Суміш  $CaSO_4$  з  $Ca(H_2PO_4)_2$  називається суперфосфатом.

Подвійний суперфосфат, на відміну від простого суперфосфату, не містить у своєму складі баласту — сульфату кальцію, його добувають за реакцією



Преципітат — це мінеральне добриво, до складу якого входить гідрогенфосфат кальцію  $CaHPO_4$ , що не розчиняється у воді, але розчиняється в кислотах ґрунту і тому засвоюється рослинами.

Ефективнішими є добрива, що містять у своєму складі не тільки Фосфор, а й Нітроген, це так звані складні добрива. До них належать амофоси, які добувають нейтралізацією фосфатної кислоти аміаком:



Потрійне добриво нітрофоска містить не тільки Нітроген і Фосфор, а ще й Калій. Його добувають сплавленням гідрогенфосфату амонію  $(NH_4)_2HPO_4$ , нітрату амонію  $NH_4NO_3$  і хлориду калію  $KCl$ .

Фосфати, поліфосфати лужних металів входять до складу мийних засобів. Поліфосфати використовуються як інгібітори корозії. Дифосфати є складовою частиною електролітів, що використовуються для нанесення гальванічних покриттів.

Сполуки  $POCl_3$  і  $PCl_3$  є компонентами для синтезу різних фосфорорганічних сполук. Це біологічно активні речовини, застосовуються як лікарські засоби, а також для боротьби з шкідниками сільського господарства.

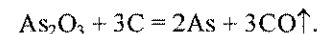
#### § 4.9. АРСЕН, СТИБІЙ, БІСМУТ. ДОБУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ АРСЕНУ, СТИБІЮ, БІСМУТУ

Арсен, Стибій, Бісмут перебувають у земній корі лише у зв'язаному стані, вміст їх становить:  $As$   $1,7 \cdot 10^{-4}$  %,  $Sb$   $5 \cdot 10^{-5}$  %,  $Bi$   $2 \cdot 10^{-5}$  %. Вони трапляються у вигляді сульфідів:  $As_2S_3$  — аурипігмент,  $As_4S_4$  — реальгар,  $Sb_2S_3$  — антимоніт,  $Bi_2S_3$  — бісмутовий блиск. Найбільше значення як сировина для добування арсену має  $FeAsS$  — арсенопірит.

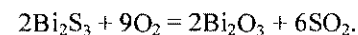
Арсен добувають термічним розкладанням арсенопіриту:



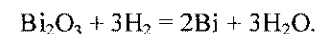
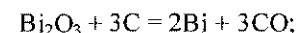
Арсен можна добути також відновленням його оксиду, що утворюється внаслідок випалювання сульфідів:



Стибій і бісмут добувають переважно випалюванням сульфідів цих елементів за наявності кисню:



Оксиди стибію і бісмуту можна відновити вуглецем або воднем:



Бісмут і стибій найчастіше добувають як побічні продукти переробки сульфідних поліметалічних руд.

Металічні стибій і бісмут використовують для виготовлення легкоплавких сплавів (наприклад, друкарський сплав містить 20 % стибію).

Арсен, стибій і бісмут за зовнішнім виглядом — метали з темно-сірим ( $As$ ), сріблясто-білим ( $Sb$ ) і червонуватим ( $Bi$ ) блиском. Вони мають низькі температури плавлення (817—271 °С). Арсен під час нагрівання до 615 °С сублімується.

До 800 °С молекули арсену, що перебувають у газоподібному стані, за складом відповідають формулі  $As_4$ , за вищої температури —  $As_2$ . Газоподібні стибій і бісмут також складаються з молекул  $E_4$  і  $E_2$ , а за температури 2000 °С вони одноатомні.

Металічні модифікації простих речовин арсену, стибію і бісмуту мають шарувату будову кристалів. Кристалічні ґратки арсену наближаються до молекулярних, а бісмуту — до металічних. Металічні модифікації  $As$ ,  $Sb$ ,  $Bi$  електропровідні, крихкі.

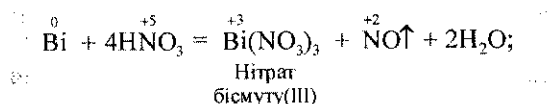
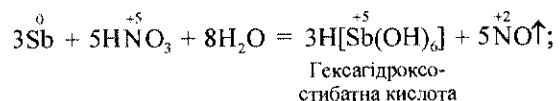
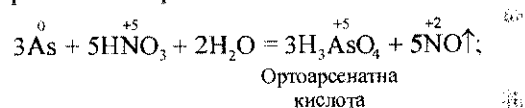
Як для Фосфору і Арсену, так і для Стибію і Бісмуту характерна алотропія.

Арсен крім металічної має жовту алотропну видозміну (нагадує білий фосфор) і чорну. Жовтий арсен розчиняється у сульфіді карбону(IV). Модифікація дуже нестійка, під час освітлення переходить у чорну.

Стибій має такі алотропні видозміни: сіро-сріблясту, жовту, чорну і гримучу. Чорний стибій характеризується високою хімічною активністю, але він швидко переходить у металічний навіть у разі слабого нагрівання.

Існують також алотропні видозміни Бісмуту. Однак неметалічна модифікація бісмуту дуже нестійка.

Отже, найстійкішими алотропними видозмінами As, Sb, Bi є їхні металічні модифікації. Як і в інших головних підгрупах періодичної системи, у разі переходу від елементів до елементів зверху вниз стабілізуються нижчі ступені їх окиснення (+3). Для Арсену приблизно однаковою мірою характерні ступені окиснення +5 і +3, для Стибію характерніший ступінь окиснення +3, проте є ряд сполук, де Стибій має ступінь окиснення +5, для Бісмуту характерніший ступінь окиснення +3 і відомо дуже мало сполук, де він виявляє ступінь окиснення +5. Ця закономірність стає очевидною у разі взаємодії простих речовин з нітратною кислотою:

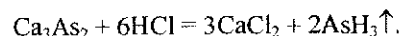


Елементи підгрупи Арсену за хімічними властивостями подібні до металів. Як метали вони пасивні, тому в кислотах-неокисниках не розчиняються. З іншого боку, As, Sb, Bi виявляють також і властивості неметалів, які посилюються від бісмуту до арсену. Так, під час нагрівання з активними металами ці речовини утворюють арсеніди, стибіди, бісмутиди:



Сполуки, що утворюються, подібні до фосфідів.

З воднем As, Sb, Bi не взаємодіють. Арсин AsH<sub>3</sub>, стибін SbH<sub>3</sub> і бісмутин BiH<sub>3</sub> добувають дією кислот на арсеніди, стибіди, бісмутиди:



AsH<sub>3</sub> і SbH<sub>3</sub> — гази з неприємним запахом, *надзвичайно отруйні*, мало розчиняються у воді і, на відміну від NH<sub>3</sub> і PH<sub>3</sub>, не утворюють з кислотами

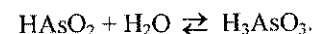
солей, тобто не виявляють основних властивостей. AsH<sub>3</sub> і SbH<sub>3</sub> легко розкладаються, вони сильні відновники.

BiH<sub>3</sub> ще менш стійка сполука, ніж AsH<sub>3</sub> і SbH<sub>3</sub>. Утворення BiH<sub>3</sub> можна виявити за появою «бісмутового дзеркала» в нагрітому капілярі.

Прості речовини арсен, стибій і бісмут здатні безпосередньо сполучатися з киснем, з утворенням оксидів E<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Це кристалічні речовини. Під дією надлишку кисню за температури 400 °C утворюється оксид Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, який має будову (SbO)<sup>+3</sup>(SbO<sub>3</sub>)<sup>+5</sup>; за температури 1060 °C цей оксид розкладається на Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та O<sub>2</sub>.

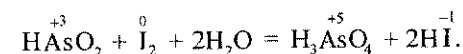
Оксиди арсену(III), стибію(III) і бісмуту(III) з точки зору кислотно-основних перетворень закономірно змінюють свої властивості від кислотного As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до основного Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Звідси й хімічна природа гідроксидів: H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> — ортоарсенітна кислота, Sb(OH)<sub>3</sub> — амфотерний гідроксид, Bi(OH)<sub>3</sub> — основа. Всі гідроксиди — білі тверді речовини; Sb(OH)<sub>3</sub> та Bi(OH)<sub>3</sub> погано розчиняються у воді.

As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — ангідрид арсенітної кислоти, у воді розчиняється з утворенням H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, яку у вільному стані не добуто. У водному розчині має місце рівновага



Ця рівновага зміщена вліво. Обидві кислоти слабкі, виявляють деякі ознаки амфотерності.

Ортоарсенітна кислота H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, на відміну від H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>, не містить зв'язків As—H і має будову As(OH)<sub>3</sub>; ця кислота та її солі є сильними відновниками:

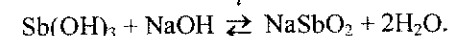


З водних розчинів здебільшого кристалізуються метаарсеніти, що містять йони AsO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Проте можна добути також і ортоарсеніти, наприклад Ag<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>. Арсеніти більшості металів погано розчиняються у воді. Розчинними у воді є арсеніти лужних металів. As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, як і арсеніти, — *дуже сильні отрути*.

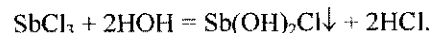
Гідроксид стибію(III) — амфотерна сполука:



Під час сплавляння Sb(OH)<sub>3</sub> з NaOH утворюються метастибіти (метаантимоніти):

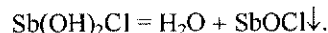


Оскільки Sb(OH)<sub>3</sub> — дуже слабка основа, то солі стибію(III) *сильно* гідролізують з утворенням основних солей:



Хлорид дигідроксостибію(III)

Ця основна сіль нестійка, вона розкладається на оксосіль і воду:



Хлорид оксостибію(III)

Для  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  характерні основні властивості. Солі  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  гідролізують меншою мірою, ніж солі  $\text{Sb}(\text{OH})_3$ ; під час гідролізу цих солей також утворюються оксосолі:



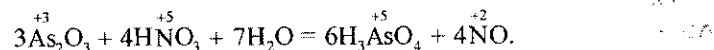
Нітрат оксобісмуту(III)

На відміну від фосфору, арсен, стибій і бісмут не утворюють оксидів  $\text{E}_2\text{O}_3$  у разі окиснення їх надлишком кисню.

Стойкість оксидів  $\text{E}_2\text{O}_3$  у разі переходу від Арсену до Бісмуту зменшується.

Оксид арсену(V)  $\text{As}_2\text{O}_5$  можна добути зневоднюванням за температури  $120^\circ\text{C}$  арсенатної кислоти  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ .

Оксид арсену(V) — склоподібна речовина, у разі нагрівання до  $500^\circ\text{C}$  розкладається на  $\text{As}_2\text{O}_3$  і  $\text{O}_2$ , дуже гігроскопічна. Внаслідок взаємодії з водою утворює арсенатну кислоту  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ . Арсенатну кислоту  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  можна також добути дією нітратної кислоти на арсен (див. вище) або за реакцією

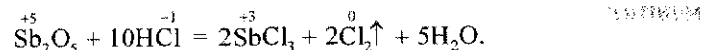


На відміну від  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , арсенатна кислота існує не тільки в розчині, а може бути виділена у вільному стані.  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  — кислота середньої сили ( $K_{a1} = 6 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{a2} = 2 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_{a3} = 3 \cdot 10^{-12}$ ).

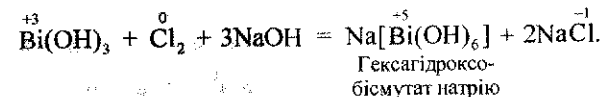
Солі  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  — арсенати, подібні до фосфатів. Арсенат-іон має форму тетраедра з атомом Арсену в центрі і довжиною зв'язків  $d(\text{As}-\text{O}) = 0,175$  нм.

Оксид стибію(V)  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  можна добути зневоднюванням кислоти  $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ . Остання є слабкою не розчинною у воді кислотою, що утворюється під дією концентрованої  $\text{HNO}_3$  на стибій. Взаємодією з  $\text{KOH}$  добувають розчинну сіль — гексагідроксостибат калію  $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ . Відповідна сіль натрію мало розчинна у воді, її утворення є аналітичною реакцією виявлення іонів  $\text{Na}^+$ .

$\text{Sb}_2\text{O}_5$  у кислому середовищі є сильним окисником:

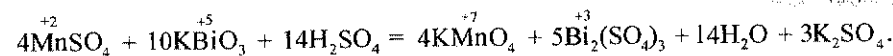


Значно важче добути сполуки Бісмуту(V), для цього потрібні дуже сильні окисники. Так, під дією хлору на  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  у лужному середовищі утворюються бісмутати:



Гексагідроксостибат натрію

Бісмутати — сполуки нестійкі і є сильними окисниками особливо у кислому середовищі:



Оксид бісмуту(V)  $\text{Bi}_2\text{O}_5$  — це сполука темно-червоного кольору. Її можна добути під час взаємодії  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  з озоном. Проте ця сполука дуже нестійка, вже за температури  $100^\circ\text{C}$  вона інтенсивно розкладається на  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  і  $\text{O}_2$ .

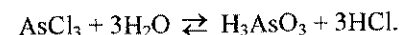
As, Sb, Bi легко взаємодіють з галогенами з утворенням  $\text{EG}_3$ ,  $\text{EG}_5$ .

Однак не всі галогеніди  $\text{EG}_5$  добуто; відомі тільки  $\text{AsF}_5$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbF}_5$  і  $\text{BiF}_5$ .

Хлорид стибію(V)  $\text{SbCl}_5$  за температури понад  $140^\circ\text{C}$ , розкладається на  $\text{SbCl}_3$  і  $\text{Cl}_2$ .  $\text{SbCl}_5$  — це жовта рідина, яка внаслідок приєднання води гідролізує і сильно димить, належить до активних кислот Льюїса:

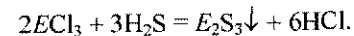


$\text{AsCl}_3$  — безбарвна рідина, гідролізує оборотно, але рівновага сильно зміщена вправо:



Галогеніди бісмуту(III) — це солі, які сильно гідролізують з утворенням основних солей.

Сульфіди арсену, стибію і бісмуту утворюються внаслідок взаємодії відповідних простих речовин із сіркою. Відомі сульфіди  $\text{As}_4\text{S}_3$ ,  $\text{As}_4\text{S}_4$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Всі вони мають характерне забарвлення і погано розчиняються у воді. Тому сульфіди складу  $\text{E}_2\text{S}_3$  і  $\text{E}_2\text{S}_5$  можна добути з кислих розчинів відповідних солей, діючи на них сірководнем:



Всі сульфіди, крім  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , добре розчиняються в лугах і в розчинах сульфідів лужних металів, утворюючи тіосолі типу  $\text{Me}_3\text{EOS}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{ES}_3\text{O}$ ,  $\text{Me}_3\text{ES}_2\text{O}_2$  — у першому випадку і  $\text{Me}_3\text{ES}_3$ ,  $\text{Me}_3\text{ES}_4$  — у другому.

Сульфіди арсену використовують у шкіряному виробництві, у виробництві мінеральних добрив,  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  — для вулканізації каучуку. Сполуки Арсену застосовують у медицині, в сільському господарстві як інсектициди,  $\text{As}_2\text{S}_3$  — як зооцид (отрута для знищення гризунів).

## Запитання для самоконтролю

1. Чому для Нітрогену не характерна алотропія на відміну від його аналогів?
2. Чому молекулярний азот є пасивною речовиною? Підтвердіть це прикладами.
3. Як відбувається реакція горіння аміаку в кисні без каталізатора та за його наявності? Напишіть відповідні рівняння реакцій.
4. Чому молекули оксиду нітрогену(II) можуть приєднуватись до катіонів і до нейтральних атомів металів з утворенням нітрозил-комплексів?
5. Напишіть рівняння реакцій, які підтверджують властивості оксиду нітрогену(IV) як окисника та як відновника.
6. Напишіть рівняння реакції білого фосфору з концентрованим розчином лугу.

## Розділ 5

### ЕЛЕМЕНТИ ГОЛОВНОЇ ПІДГРУПИ IV ГРУПИ (ПІДГРУПА КАРБОНУ)

#### § 5.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ПІДГРУПИ КАРБОНУ

До головної підгрупи IV групи періодичної системи належать елементи Карбон C, Силіцій Si, Германій Ge, Станум Sn, Пломбум Pb.

Атоми елементів підгрупи Карбону містять у зовнішньому електронному шарі  $ns^2np^2$ -електронів; передостанній шар у атомів C і Si інертногазовий (завершений), у Ge, Sn і Pb — 18-електронний. Атоми елементів підгрупи Титану (побічна підгрупа) мають незавершений передостанній електронний шар (містять  $d^2$ -електрони), у зовнішньому шарі розміщуються 2 електрони.

Елементи головної та побічної підгруп IV групи дуже подібні до металів. Це підтверджується наявністю невеликої кількості електронів у зовнішніх електронних шарах атомів. Лише Карбон і Силіцій є неметалами. Між елементами головної та побічної підгруп IV групи відмінність у властивостях менша, ніж між елементами VI та V груп.

Наявність чотирьох електронів у зовнішньому електронному шарі атомів елементів підгрупи Карбону є ознакою того, що вони можуть бути чотиривалентними. Стабільність зовнішнього електронного шару може визначатись як відщепленням, так і приєднанням чотирьох електронів.

Отже, елементи підгрупи Карбону можуть утворювати сполуки як з активними неметалами, так і з металами, виявляючи у цьому разі ступені окиснення від +4 до -4.

У разі переходу від Карбону до Пломбуму радіуси атомів зростають, а здатність до приєднання електронів, і отже, неметалічні властивості — послаблюються. Здатність до утворення сполук з Гідрогеном та металами від Карбону до Пломбуму послаблюється.

Елементи підгрупи Карбону завдяки наявності двох неспарених  $p$ -електронів здатні утворювати сполуки, в яких вони двовалентні. Роль  $ns^2$ -електронів із збільшенням радіусів атомів послаблюється, а неспарені  $p$ -електрони легше притягуються орбіталами інших атомів, тому від Карбону до Пломбуму зростає здатність елементів виявляти ступінь окиснення +2. Деякі властивості елементів підгрупи Карбону наведено у табл. 14.

Таблиця 14. Деякі властивості елементів та простих речовин головної підгрупи IV групи

Назва елемента	Хімічний символ	Будова зовнішнього електронного шару атома	Радіус атома, нм	Енергія йонізації $E \rightarrow E^+$ , eV	Відносна електро-негативність	Температура плавлення, °C
Карбон	C	$2s^22p^2$	0,077	11,26	2,5	3750
Силіцій	Si	$3s^23p^2$	0,134	8,15	1,8	1420
Германій	Ge	$4s^24p^2$	0,139	7,90	1,8	936
Станум	Sn	$5s^25p^2$	0,158	7,34	1,8	231,9
Пломбум	Pb	$6s^26p^2$	0,175	7,42	1,9	327,4

#### § 5.2. КАРБОН. АЛОТРОПНІ ВИДОЗМІНИ КАРБОНУ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЙОГО СПОЛУК

Сполуки Карбону вивчаються у курсі органічної хімії. Тільки невелика кількість із них вважається неорганічними сполуками. Проте такий розподіл умовний і спирається більше на традиції, ніж на особливості будови і властивості сполук Карбону.

У більшості неорганічних сполук Карбон має ступінь окиснення +4, в оксиді CO і карбонілах металів ступінь окиснення його дорівнює +2, в дициані  $C_2N_2$  — +3.

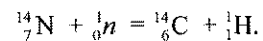
Карбон у природі перебуває як у вільному стані, так і у вигляді різних сполук. Вміст Карбону у земній корі становить 0,14 %. У вільному стані Карбон існує у вигляді графіту й алмазу. Основна маса Карбону входить до складу карбонатів ( $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ ), нафти, кам'яного та бурого вугілля, сланців, природного газу. Карбон є складовою частиною тканини усіх живих організмів. Вміст  $CO_2$  в атмосфері невеликий (~0,03 %), але його загальна маса становить близько 600 млн т.



Карбон — основний елемент тваринного і рослинного світу. Внаслідок життєдіяльності організмів людей і тварин карбоновмісні сполуки, що беруть участь у процесах обміну, окиснюються і частково виводяться назовні у вигляді оксиду карбону(IV), сечовини та інших продуктів. Після відмирання живих організмів складні органічні речовини, розкладаючись, перетворюються на вуглекислий газ, воду та деякі інші сполуки. Отже, Карбон у природі здійснює колообіг: з атмосфери і води потрапляє у живі організми, а з них знову в атмосферу.

Карбон у природі існує у вигляді двох стабільних нуклідів:  $^{12}\text{C}$  (98,89 %) і  $^{13}\text{C}$  (1,11 %).

Під впливом космічних променів у земній атмосфері утворюється деяка кількість  $\beta^-$ -радіоактивного нукліда  $^{14}\text{C}$ :



За вмістом  $^{14}\text{C}$  у рослинних рештках роблять висновок про їхній вік. Добуто також радіоактивні ізотопи Карбону з нуклонними числами від 10 до 16.

Для Карбону відомі такі прості речовини: алмаз, графіт, карбін.

Найбільш поширеним є графіт — м'яка темно-сіра кристалічна речовина із слабким металічним блиском і густиною  $2,22 \text{ г/см}^3$ . Графіт електропровідний, його температура плавлення досягає  $3800^\circ\text{C}$ . Він належить до найбільш тугоплавких простих речовин. Завдяки високій температурі плавлення, стійкості проти дії різних реагентів та електропровідності із суміші графіту з глиною виготовляють електроди.

Будова кристала графіту зумовлена  $sp^2$ -гібридизацією. Кристали графіту належать до гексагональної сингонії. Атоми Карбону у графіті розміщені по кутах правильного шестикутника, а шестикутники у кристалі розміщуються

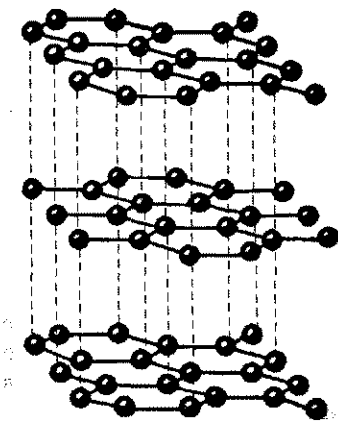


Рис. 43. Структура графіту

шарами. Відстань між ядрами сусідніх атомів в одному і тому ж шестикутнику становить  $0,141 \text{ нм}$ . Найменша відстань між атомами паралельно розміщених плоских шестикутників дорівнює  $0,340 \text{ нм}$ , тому зв'язок між атомами Карбону в різних площинах слабкіший, ніж зв'язок між атомами Карбону в одній площині.

$sp^2$ -Гібридизований стан міжкарбовоних зв'язків у площині дещо стабілізується делокалізованим  $\pi$ -зв'язком, який виникає за участю четвертого електрона кожного з атомів Карбону; ця делокалізація  $\pi$ -зв'язку поширюється на весь кристал, подібно до металічного зв'язку. Цим і зумовлена електропровідність графіту. На рис. 43 наведено структуру графіту.

Алмаз — безбарвна прозора речовина, яка здатна сильно заломлювати світлові промені. Його густина вища, ніж графіту, і дорівнює  $3,51 \text{ г/см}^3$ . Алмаз дуже твердий, у 10 разів твердіший за графіт. Він не проводить електричного струму, кристалізується у кубічній сингонії. Кристалічні ґратки алмазу характеризуються симетричним розміщенням атомів Карбону у просторі; кожний атом внаслідок  $sp^3$ -гібридизації утворює 4 ковалентних  $\sigma$ -зв'язки з сусідніми атомами. Відстань між сусідніми атомами у всіх напрямках однакова ( $0,154 \text{ нм}$ ).

Відомі кристали алмазу кубічної та гексагональної сингонії. Алмаз гексагональної сингонії у природі трапляється надзвичайно рідко. Кристали кубічної сингонії мають форму октаєдрів. Алмаз — найдорожчий із коштовних каменів, його масу виражають у каратах (один карат дорівнює  $0,2 \text{ г}$ ). Огранені та відшліфовані прозорі алмази називаються діамантами.

Завдяки високій твердості алмаз застосовують для різання, обробки і шліфування твердих матеріалів.

Алмаз дуже стійкий проти дії хімічних реагентів, він не окиснюється навіть такими сильними окисниками, як  $\text{HClO}_3$  і  $\text{HClO}_4$ . Різка відмінність властивостей алмазу і графіту зумовлена різною кристалічною структурою цих речовин. Структура алмазу подана на рис. 31.

Каталітичним окисненням ацетилену добуто нову модифікацію Карбону, яка складається з ацетиленових фрагментів ( $sp$ -гібридизація), так званий  $\alpha$ -карбін. Ця модифікація трохи пізніше була виявлена у природі.

Добуто також другий лінійний полімер Карбону ( $\beta$ -карбін, або полікумулен). Відмінність його від  $\alpha$ -карбіну доведена як фізичними, так і хімічними методами. Полікумулен складається з фрагментів  $\text{—C=C=C=C—}$ . З алотропних видозмін Карбону карбін вивчено найменше.

Штучно можна добути аморфний вуглець, але він не є індивідуальною модифікацією. Аморфний вуглець (вугілля) утворюється внаслідок нагрівання сполук Карбону без доступу повітря і має приховану кристалічну будову графіту. Залежно від природи вихідних речовин бувають такі види вугілля: деревне, кісткове, кокс, сажа. Сажа — це найчистіший аморфний вуглець.

Деревне та кісткове вугілля, що утворюються під час сухої перегонки деревини і кісток, не є чистим вуглецем, а містить домішки. Активоване вугілля готують з деревного нагріванням його у струмені водяної пари. Воно має високу адсорбційну здатність, ним заповнюють адсорбційно-вбирні коробки протигазів.

Кісткове вугілля застосовується для знебарвлення різних рідин, оскільки воно має високу здатність адсорбувати органічні речовини.

Кокс добувають під час сухої перегонки кам'яного вугілля і використовують як компонент шихти у чорній металургії та як відновник у процесі виплавлення кольорових металів.

Чистий аморфний вуглець не розчиняється у звичайних розчинниках, розчиняється у розплавлених металах (платина, нікель). Густина аморфного вуглецю становить  $1,8\text{—}2,1 \text{ г/см}^3$ , температура плавлення  $\sim 3500^\circ\text{C}$ ; він погано проводить електричний струм.

Електронна структура атома Карбону  $1s^2 2s^2 2p^2$ . Залежно від числа  $\sigma$ -зв'язків координаційне число атома Карбону може дорівнювати чотирьом ( $sp^3$ -гібридизація), трьом ( $sp^2$ -гібридизація) і двом ( $sp$ -гібридизація). Ступені окиснення Карбону бувають  $-4, 0, +4$  і  $+2$ .

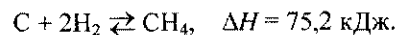
На відміну від інших елементів, число валентних електронів атома Карбону дорівнює числу валентних орбіталей. Атом Карбону у валентному стані  $1s^2 2s^2 2p_x 2p_y 2p_z$  містить чотири неспарених електрони і не має ні вільних орбіталей, ні неподілених пар електронів. Така електронна будова атома Карбону і положення його на шкалі електронегативностей (середина) зумовлюють унікальні властивості цього елемента. Саме цим зумовлено існування численної кількості різноманітних органічних сполук.

Оскільки атом Карбону характеризується проміжним значенням електронегативності, він може утворювати ковалентні зв'язки з усіма реакційноздатними елементами. Неможливістю донорно-акцепторної взаємодії пояснюється приблизно однакова міцність зв'язків атома Карбону з атомом Гідрогену, у якого немає неподілених пар електронів, і з іншими атомами, в яких вони є. Зв'язки  $C-C$  характеризуються високою міцністю (351,8 кДж). Чотиривалентність Карбону забезпечує великі можливості для розгалуження ланцюгів атомів Карбону з утворенням циклічних структур. Енергетично вигіднішим є формування ланцюгів  $\dots-C-C-C\dots$ , а не молекул  $C_2$ .

З різних модифікацій Карбону найактивнішою є аморфна, менш активним є графіт і ще менш активним алмаз. Усі три прості речовини за дуже високих температур здатні сполучатися з киснем. Окисники у цьому разі діють на алмаз тільки з поверхні.

Вугілля легко сполучається з киснем під час нагрівання і є добрим відновником.

Безпосередньо з воднем вуглець сполучається лише в разі дуже сильного нагрівання за наявності каталізатора. Реакція оборотна:



Карбон утворює багато сполук з галогенами, найпростіші з них мають формулу  $CF_4$ . Безпосередньою взаємодією вуглецю з фтором добувають  $CF_4$ ; з іншими галогенами вуглець не взаємодіє. Діючи галогенами на метан, добувають  $CCl_4$ .

Практичне значення мають  $CF_4$  і  $CCl_4$ .  $CF_4$  — тетрафторид карбону — газ, що має температуру кипіння  $-128$ , а температуру плавлення  $-184$  °С,  $CF_4$ , як і  $CCl_2F_2$  (фреони), використовується у холодильній техніці.

Тетрахлорид карбону  $CCl_4$  — рідина, що не змішується з водою і не розкладається нею, має температуру кипіння  $77$ , а температуру плавлення  $-23$  °С. Тетрахлорид карбону добре розчиняє жири, вуглеводні, не горить і має досить важку пару, тому його використовують у вогнегасниках.

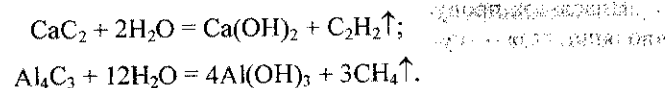
Велике практичне значення мають карбіди — сполуки Карбону з елементами, що мають меншу, ніж він, електронегативність. Здебільшого їх добувають під час сильного нагрівання відповідних простих речовин елементів або їхніх оксидів з вуглецем.

Так, під час нагрівання в електропечі оксиду кальцію з вугіллям утворюється карбід кальцію:



Карбіди поділяють на три групи: солеподібні, карбіди вкорінення і ковалентні карбіди.

До солеподібних карбідів належать сполуки Карбону з активними металами, що мають зв'язок проміжний між йонним і ковалентним із переважанням йонного. Це такі карбіди, як  $Be_2C$ ,  $Mg_2C_3$ ,  $CaC_2$ ,  $Al_4C_3$  тощо. Під час взаємодії їх з водою утворюються відповідні гідроксиди і вуглеводні:



У карбідах вкорінення (металоподібні карбіди) атоми Карбону займають октаедричні порожнини в щільноупакованих структурах металів (Ti, Hf, V, Nb, Ta, Mo тощо). Такі сполуки мають велику твердість, високі температури плавлення, надзвичайно високу хімічну стійкість.

$SiC$  і  $B_4C$  є ковалентними карбідами. Хімічний зв'язок у цих сполуках наближається до суто ковалентного, оскільки Бор і Силіцій є сусідами Карбону в періодичній системі елементів: розміри атомів і електронегативність цих елементів близькі до аналогічних характеристик Карбону. Карбіди бору і силіцію характеризуються високими твердістю, тугоплавкістю, хімічною інертністю. З карбіду силіцію  $SiC$  (карборунд) виготовляють нагрівні елементи для високотемпературних електропечей. Карборундові матеріали широко застосовують у металургійній промисловості.

### § 5.3. ОКСИГЕНОВМІСНІ СПОЛУКИ КАРБОНУ

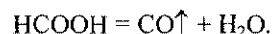
Відомо декілька оксигеновмісних сполук Карбону —  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $C_3O_2$ ,  $C_5O_2$ ,  $C_6O_9$  і циклічні сполуки  $C_{12}O_{12}$  і  $(C_4O_3)_n$ . До неорганічних сполук Карбону належать  $CO$  і  $CO_2$ , які є найпоширенішими з оксидів.

Оксид карбону(II)  $CO$  — безбарвний газ без запаху, погано розчиняється у воді, дуже отруйний (чадний газ). Потрапляючи в організм,  $CO$  сполучається з гемоглобіном крові і позбавляє його здатності переносити кисень. Організм гине, якщо близько 80 % гемоглобіну сполучиться з  $CO$ .

$CO$  — несолетворний оксид, він не взаємодіє з водою. За тиску  $0,5$  МПа і температури  $120$  °С  $CO$  розчиняється в лугах (наприклад, у  $NaOH$ ) з утворенням формиату натрію  $HCOONa$ .

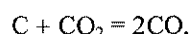
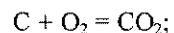
Молекула CO дуже міцна; енергія її дисоціації дорівнює 1076 кДж/моль, довжина зв'язку  $d(\text{C} - \text{O}) = 0,113$  нм. Молекула CO малополярна (див. розд. 4).

У лабораторних умовах CO добувають, діючи водовідбирним засобом ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  або  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ ) на форміатну кислоту:



Оксид карбону(II) утворюється внаслідок згоряння вугілля у разі нестачі кисню або за дуже високих температур, коли  $\text{CO}_2$  нестійкий.

У промисловості CO добувають, пропускаючи повітря крізь розжарене вугілля:



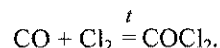
У результаті утворюється генераторний газ — суміш CO і  $\text{N}_2$ .

Внаслідок пропускання водяної пари крізь розжарене вугілля утворюється «водяний газ» — суміш CO і  $\text{H}_2$ :

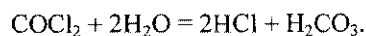


CO — сильний відновник, однак відновні властивості він виявляє за підвищеної температури. CO широко застосовується в металургійних процесах.

Внаслідок взаємодії CO з хлором утворюється дуже отруйний газ фосген:

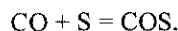


Фосген здатний повільно гідролізувати:

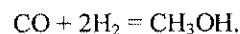


Отже, фосген є хлорангідридом карбонатної кислоти.

Під час нагрівання CO взаємодіє з сіркою, утворюючи сульфуроксид карбону:



Під дією високої температури і тиску CO з воднем утворює метанол. Реакція відбувається за наявності каталізаторів і лежить в основі промислового добування метанолу:



Перебіг вищезазначених реакцій зумовлений валентною ненасиченістю атома Карбону в оксиді карбону(II).

У молекулі CO, на відміну від інших сполук Карбону, в атомі C є неподілена пара електронів. Тому молекула CO може виступати як ліганд у різних комплексних сполуках. На особливу увагу заслуговують карбоніли  $d$ -елементів:  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  тощо. Карбоніли — це діаманітні сполуки, тобто під час їх утворення відбувається спарювання валентних електронів  $d$ -елементів.  $\sigma$ -Зв'язки у молекулах карбонілів утворюються за

донорно-акцепторним механізмом за рахунок вільних орбіталей  $d$ -елементів і електронних пар молекул CO.

Більшість карбонілів металів є кристалічними речовинами, які добре розчиняються в органічних розчинниках; як і CO, карбоніли отруйні. Застосовуються карбоніли для добування металів високого ступеня чистоти. Крім цього, вони використовуються в різних синтезах як каталізатори, а також як антидетонатори палива.

Оксид карбону(IV)  $\text{CO}_2$  утворюється в природі під час окиснення органічних речовин, виділяється у великих кількостях з вулканічних тріщин і з мінералізованих джерел. У лабораторних умовах  $\text{CO}_2$  добувають дією кислот на карбонати:



Для добування великих кількостей  $\text{CO}_2$  спеціально спалюють вугілля з надлишком кисню. Добувають оксид карбону(IV) також випалюванням карбонату кальцію:



$\text{CO}_2$  — безбарвний, важкий і негорючий газ із слабким кислуватим запахом і смаком, не підтримує горіння і дихання.

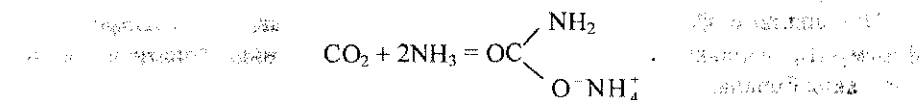
Малі кількості  $\text{CO}_2$  не шкідливі для людського організму і навіть необхідні для збудження дихального центру нервової системи. Вуглекислий газ необхідний для рослин — це один з основних компонентів, що бере участь у реакції фотосинтезу, яка здійснюється в зелених листках.

Проте великі кількості вуглекислого газу небезпечні для людського організму: вже за наявності 7%  $\text{CO}_2$  у повітрі людина непритомніє.

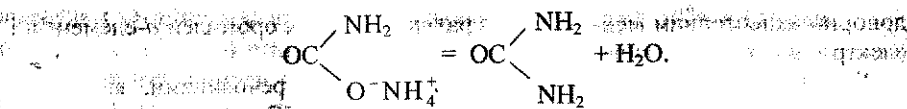
Розчинність оксиду карбону(IV) у воді невелика (за температури 20 °C в 1 об'ємі води розчиняється 0,88 об'єму  $\text{CO}_2$ ). Якщо зріджений вуглекислий газ швидко виливати, він, випаровуючись, сильно охолоджується і перетворюється на білу тверду масу («сухий лід»). Сухий лід широко використовують як охолодну речовину. Твердий  $\text{CO}_2$  сублимується за температури -78,5 °C.

Молекула  $\text{CO}_2$  має лінійну структуру з довжиною зв'язку  $d(\text{C}-\text{O}) = 0,116$  нм.

У молекулі вуглекислого газу атом Карбону координаційно ненасичений, тому  $\text{CO}_2$  здатний взаємодіяти з водою, аміаком, оксидами металів. Під час взаємодії  $\text{CO}_2$  з аміаком утворюється карбамат амонію:

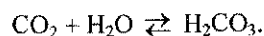


Карбамат амонію — нестійка тверда речовина, яка під час нагрівання до 180 °C під тиском до 20 МПа перетворюється на безбарвну кристалічну речовину карбамід (сечовину):



Сечовина використовується як азотне добриво, як сировина в деяких хімічних виробництвах та для годівлі худоби.

Під час взаємодії  $\text{CO}_2$  з водою утворюється слабка і нестійка двоосновна кислота  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ( $K_{d1} = 4 \cdot 10^{-7}$ ;  $K_{d2} = 5 \cdot 10^{-11}$ ):



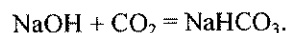
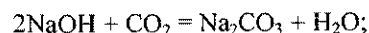
Рівновага цієї реакції зміщена вліво, тому більша частина розчиненого оксиду карбону(IV) перебуває у вигляді  $\text{CO}_2$ , а не  $\text{H}_2\text{CO}_3$ .

Іон  $\text{CO}_3^{2-}$  має плоску трикутну форму ( $sp^2$ -гібридизація і делокалізований  $\pi$ -зв'язок), довжина зв'язку  $d(\text{C}-\text{O}) = 0,129$  нм.

Оксид карбону(IV) застосовується у виробництві карбонату натрію (соди) за аміачно-хлоридним способом, для синтезу карбаміду, добування солей карбонатної кислоти, для газування фруктових і мінеральних вод.

Солі карбонатної кислоти — карбонати — мало розчинні у воді, за винятком карбонатів лужних металів, талію(I) та амонію.

У разі взаємодії з лугами оксид карбону(IV) утворює два типи солей: карбонати (середні солі) і гідрогенкарбонати (кислі солі):

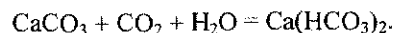


Два типи солей карбонатної кислоти відомі лише для активних металів. Метали, що входять до складу слабких основ, утворюють лише основні карбонати. Так, для Купруму відома сіль  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$  (малахіт), для Бісмуту —  $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$  тощо. Основні карбонати у воді не розчиняються.

Значно вищу розчинність мають гідрогенкарбонати, наприклад  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ,  $\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2$ . Проте гідрогенкарбонати під час нагрівання переходять у карбонати:



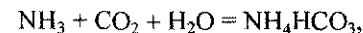
Під впливом  $\text{CO}_2$  здатні розчинятися карбонати кальцію, свинцю і феруму(II), оскільки у цьому разі утворюються гідрогенкарбонати, розчинність яких більша, ніж карбонатів:



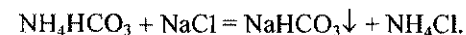
Карбонати — термічно нестійкі сполуки. Під час нагрівання вони розкладаються на оксид металу і  $\text{CO}_2$ . Чим сильніше виражені металічні властивості,

тим стійкішим є карбонат. Так,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  плавиться без розкладання,  $\text{CaCO}_3$  розкладається за температури  $825^\circ\text{C}$ , а  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  — за температури  $100^\circ\text{C}$ .

Практично найважливішими карбонатами є карбонат кальцію, що використовується у будівельній справі та хімічній промисловості, та карбонат натрію (сода). Соду добувають з хлориду натрію, оксиду карбону(IV) та аміаку:



а далі



$\text{NaHCO}_3$  відфільтровують, розчин обробляють вапном для видалення аміаку. Отже, відходом виробництва є тільки  $\text{CaCl}_2$ .

Гідрогенкарбонат натрію називають ще *питною содою*. Вона використовується у медицині, хлібопекарській справі, вогнегасниках.

Під час нагрівання  $\text{NaHCO}_3$  утворюється безводний карбонат натрію — так звана *кальцинована сода*  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , яка широко застосовується у кольоровій металургії, у скловиробництві та інших галузях промисловості.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  добре розчиняється у воді.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (поташ) за властивостями подібний до  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Гідрогенкарбонат калію порівняно з гідрогенкарбонатом натрію має більшу розчинність.

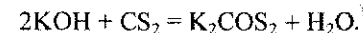
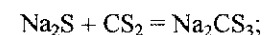
## § 5.4. СУЛЬFUPO- І НІТРОГЕНОВМІСНІ СПОЛУКИ КАРБОНУ

Під час нагрівання до  $800^\circ\text{C}$  вуглець сполучається з сіркою з утворенням дисульфиду карбону (сірковуглецю)  $\text{CS}_2$ :



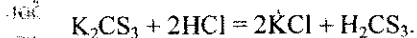
Дисульфід карбону — безбарвна рідина з температурою плавлення  $-108^\circ\text{C}$  температурою кипіння  $46,2^\circ\text{C}$ . Молекула  $\text{CS}_2$  має лінійну будову з довжиною зв'язку  $d(\text{C}-\text{S}) = 0,156$  нм. Дисульфід карбону добре розчиняє смоли, жири, білий фосфор, сірку, різні органічні речовини; він легко займається, дуже отруйний. На відміну від  $\text{CO}_2$ , за температури  $25^\circ\text{C}$  дисульфід карбону термодинамічно нестійкий. Застосовується у виробництві віскозного шовку.

З точки зору кислотно-основних перетворень, дисульфід карбону є тіоангідридом карбонатної кислоти. З сульфідами лужних металів та з лугами він утворює тіокарбонати:



Тіокарбонати — жовті кристалічні речовини. У воді розчиняються тільки тіокарбонати калію і натрію. Під дією на тіокарбонати сильних кислот-

неокисників виділяється тіокарбонатна кислота у вигляді оліїстої рідини жовтого кольору:

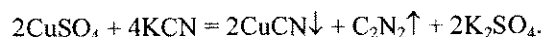
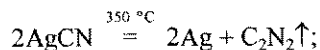


$H_2CS_3$  стійкіша сполука, ніж  $H_2CO_3$ , проте теж розкладається на  $H_2S$  і  $CS_2$ .

З азотом вуглець сполучається важче, ніж із сіркою. Для утворення сполуки Карбону з Нітрогеном  $C_2N_2$  необхідна дуже висока температура (температура електричної дуги):



Диціан добувають з ціанідів за реакціями



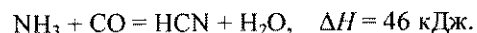
Диціан  $C_2N_2$  — безбарвний отруйний газ із досить різким запахом. Молекула диціану має лінійну будову:  $N \equiv C - C \equiv N$ , довжина зв'язків  $d(C - C) = 0,137$ ,  $d(C \equiv N) = 0,113$  нм.

Під час нагрівання до  $500^\circ C$  диціан полімеризується у темно-коричневу нерозчинну масу — параціан, який у разі подальшого нагрівання до  $860^\circ C$  без доступу повітря знову перетворюється на диціан. Диціан багато в чому подібний до галогенів. Так, під час взаємодії з металами він утворює ціаніди, а в разі розчинення в лугах — дві солі: ціанід і ціанат:



Тому диціан належить до псевдогалогенів.

Важливою сполукою Карбону з Нітрогеном є ціанідна, або синильна, кислота. Добути її можна з аміаку й оксиду карбону(II):



Ця реакція відбувається за температури  $500^\circ C$  і наявності каталізатора ( $Al_2O_3$ ,  $ThO_2$ ).

У промисловості HCN добувають каталітичним окисненням суміші метану й аміаку киснем повітря за температури  $1000^\circ C$ :



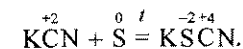
HCN — дуже отруйна безбарвна рідина із запахом гіркої мигдалю. Молекула HCN має лінійну будову. Довжини зв'язків  $d(H - C) = 0,106$ ,  $d(C \equiv N) = 0,116$  нм, а енергії зв'язків відповідно дорівнюють 476 і 865 кДж. Перший зв'язок поляризований, і тому дипольний момент HCN досить високий, що зумовлює підвищену здатність HCN до зрідження. Чиста HCN легко полімеризується у темнозабарвлений продукт внаслідок виникнення водневих зв'язків.

У водному розчині ціанідна кислота дисоціює незначною мірою ( $K_d = 8 \cdot 10^{-10}$ ). Солі ціанідної кислоти називаються ціанідами. Ціаніди здатні сильно гідролізувати. Вони розкладаються такою слабкою кислотою, як карбонатна.

Ціанід-іон — активний комплексоутворювач; він утворює стійкі комплекси з багатьма металами.

Велика кількість HCN використовується для виробництва акрилонітрилу  $H_2C = CH - C \equiv N$ . Акрилонітрил — важлива вихідна речовина для добування полімерних матеріалів.

Під час взаємодії сірки з ціанідами лужних металів утворюються роданіди (тіоціанати) — солі тіоціанатної кислоти:



HSCN — безбарвна оліїста рідина, легко розкладається, добре розчиняється у воді, у водному розчині є сильною кислотою ( $K_d = 0,14$ ). Тому роданіди лужних металів не гідролізують.

## § 5.5. ПАЛИВО ТА ЙОГО ВИДИ

До основних видів палива належать викопне вугілля, деревина, торф, нафта і природний газ. Паливо відіграє велику роль у сучасному житті як джерело енергії.

До викопного вугілля належать антрацит, кам'яне і буре вугілля.

*Антрацит* містить близько 95 % Карбону, відзначається блиском і щільністю, питома теплота згоряння його становить 34 МДж/кг.

*Кам'яне вугілля* містить близько 75—90 % Карбону, з усіх видів вугілля використовується найбільше, питома теплота згоряння його становить 35 МДж/кг.

*Буре вугілля* (65—70 % Карбону) має бурий колір, питома теплота згоряння його досягає 28 МДж/кг. Воно характеризується великою гігроскопічністю і високою зольністю. Використовують його як місцеве паливо і як сировину для хімічної переробки (добування бензину, газу).

Викопне вугілля є паливом, його також переробляють на цінніші види палива — кокс, рідке і газоподібне паливо.

*Торф* (вміст Карбону 55—60 %) — це продукт першої стадії утворення викопного вугілля, використовується як місцеве паливо, а також для добування торф'яного коксу, що застосовується для виплавлення чавуну. Недоліком торфу як палива є його висока зольність. Питома теплота згоряння торфу становить 23 МДж/кг.

*Деревина* останнім часом як паливо застосовується в невеликих кількостях. Питома теплота згоряння сухої деревини становить 19 МДж/кг.

З кінця XIX ст. як паливо широко почала використовуватись *нафта*. Питома теплота згоряння нафти досягає 44 МДж/кг. Нафта не тільки високо-

енергетичне паливо, це найважливіша сировина для виробництва різних хімічних продуктів (каучукоподібних матеріалів, синтетичного спирту, розчинників тощо). Продукти переробки нафти є паливом для двигунів внутрішнього згоряння. Як сировину для хімічної промисловості використовують також попутні гази і гази нафтопереробки.

*Природний газ* не тільки цінне паливо, а й цінна сировина для промисловості органічного синтезу. Природний газ складається з метану та інших насичених вуглеводнів, питома теплота згоряння його становить 50 МДж/кг, це дуже дешево і зручно у використанні паливо.

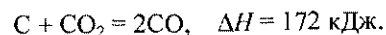
До найважливіших видів газоподібного палива належать природний, коксовий та генераторні гази.

*Генераторні гази* добувають газифікацією твердого палива за високих температур у спеціальних установках — газогенераторах. Зверху в газогенератор завантажують паливо, а знизу вдувають повітря, кисень, водяну пару або суміш цих речовин. Відповідно розрізняють повітряний, водяний і змішаний генераторні гази.

У разі вдування повітря добувають *повітряний газ*:



Шари вугілля, розміщені вище, розжарюються внаслідок виділення великої кількості теплоти і взаємодіють з вуглекислим газом:



Отже, до складу повітряного газу входять оксид карбону(II) та азот.

У разі вдування суміші повітря з водяною парою утворюється *пароповітряний (змішаний) газ*. До складу цього газу крім оксиду карбону(II) й азоту входить ще й водень, який підвищує питому теплоту згоряння газу. Змішаний газ найдешевший з усіх горючих газів, які добувають штучно.

Взаємодія розжареного вугілля з водяною парою приводить до утворення *водяного газу*, що містить близько 85 % суміші CO і H<sub>2</sub>. Цей газ в основному використовують для синтезу хімічних продуктів.

*Коксовий газ* добувають нагріванням кам'яного вугілля до температури 900—1100 °C без доступу повітря. Склад коксового газу залежить від природи вихідного матеріалу. В середньому він містить до 59 % H<sub>2</sub>, до 25 % CH<sub>4</sub>, до 6 % CO; до 3 % інших вуглеводнів, а також домішки N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> — до 7 %.

У багатьох країнах вугілля газифікують безпосередньо під землею. Вперше думку про можливість підземної газифікації вугілля у 1888 р. висловив Д. І. Менделєєв.

## § 5.6. СИЛІЦІЙ. ДОБУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ СИЛІЦІЮ

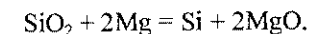
Силіцій після Оксигену — найпоширеніший елемент земної кори. Він є основою мінеральної оболонки нашої планети. Земна кора більш ніж наполовину складається з SiO<sub>2</sub>, силікатних і алюмосилікатних порід. Вміст Силіцію у земній корі становить 27,6 %, він існує у вигляді трьох стабільних нуклідів: <sup>28</sup>Si (92,27 %), <sup>29</sup>Si (4,68 %) та <sup>30</sup>Si (3,05 %).

У земній корі Силіцій перебуває лише у зв'язаному стані. Найбільш поширені оксид силіцію(IV) SiO<sub>2</sub> та різні силікати.

SiO<sub>2</sub> трапляється як у кристалічній формі (кварц), так і у вигляді аморфних прихованокристалічних мінералів (яшма, агат, опал, кремій).

Кварц трапляється поодинокими кристалами або невеликими скупченнями (нарости гірського кришталю), а також у вигляді зерен у граніті.

У лабораторних умовах силіцій добувають відновленням оксиду силіцію(IV) магнієм:



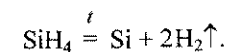
У цьому разі утворюється бурий порошок аморфного силіцію. Процес сильно екзотермічний і супроводжується розжарюванням реакційної суміші.

У промисловості оксид силіцію(IV) відновлюють вуглецем в електричній печі:



Під час відновлення залізної руди, що є сумішшю оксидів феруму з оксидом силіцію(IV), добувають сплав силіцію з залізом — феросиліцій, який у багатьох випадках цілком замінює чистий силіцій.

Силіцій високого ступеня чистоти, необхідний для виготовлення напівпровідникових приладів, добувають відновленням тетрахлориду силіцію SiCl<sub>4</sub> воднем або внаслідок термічного розкладання силану:



Додатково силіцій очищують методом зонної плавки.

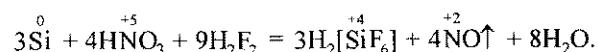
Звичайною формою силіцію є «алмазоподібна» модифікація — темно-сіра тверда речовина з металічним блиском. Силіцій належить до напівпровідників, на відміну від алмазу, який є ізолятором. Тому великі кількості силіцію виробляють для потреб електронної промисловості.

Так званий аморфний силіцій є прихованокристалічною формою. За високих тисків вдалося добути металоподібну модифікацію силіцію.

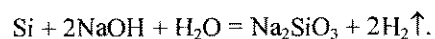
Кристали силіцію мають форму октаєдрів з атомними кристалічними ґратками, які нагадують ґратки алмазу; довжина зв'язку d(Si—Si) = 0,235 нм. Силіцій досить твердий, непрозорий, тугоплавкий (температура плавлення 1423 °C), хімічно інертний. За кімнатної температури взаємодіє тільки з F<sub>2</sub> і Cl<sub>2</sub>.

Силіцій ( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2 3d^0$ ) за числом валентних електронів є повним аналогом Карбону. Максимальна ковалентність Силіцію як елемента третього періоду дорівнює шести, а стійкий валентний стан відповідає  $sp^3$ -гібридизації валентних орбіталей. На відміну від Карбону,  $sp^2$ - і  $sp$ -гібридизовані стани Силіцію нестійкі. У своїх сполуках атом Силіцію виявляє ступені окиснення  $-4$ ;  $0$ ;  $+4$ .

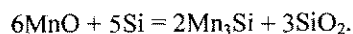
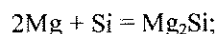
З хімічної точки зору Силіцій дещо ближчий до неметалів, ніж до металів. Аморфний силіцій хімічно більш активний, ніж кристалічний. Аморфний і кристалічний силіцій добре зберігаються на повітрі, майже не взаємодіють з водою, не розчиняються в індивідуальних кислотах, розчиняються у суміші концентрованої нітратної і фторидної кислот. Цей процес відбувається завдяки утворенню міцного комплексного йона  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ :



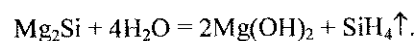
Силіцій взаємодіє з лугами подібно до металів, оксиди яких амфотерні, з виділенням водню:



За високої температури силіцій взаємодіє з багатьма металами з утворенням силіцидів. Силіциди також є продуктами взаємодії оксидів відповідних металів із силіцієм в інертній атмосфері. Процес відбувається під час нагрівання:



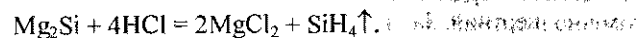
Силіциди активних металів  $\text{CaSi}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Si}$  тощо розкладаються кислотами-окисниками і навіть водою з утворенням силанів:



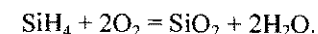
Силіциди малоактивних і перехідних металів, наприклад  $\text{VSi}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{Si}$ ,  $\text{TaSi}_2$ , досить стійкі проти дії кислот. Вони термостійкі, мають високі температури плавлення, використовуються як компоненти термостійких металокерамічних матеріалів. Силіциди найактивніших металів є сировиною для добування силанів.

## § 5.7. ГІДРОГЕНО- І ГАЛОГЕНОВМІСНІ СПОЛУКИ СИЛІЦІЮ

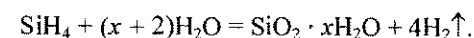
Силіцій з воднем безпосередньо не взаємодіє. Силани добувають під дією кислот на силіциди, внаслідок чого утворюється суміш  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ , де  $n = 1 \dots 6$  (переважає моносилан, або просто силан,  $\text{SiH}_4$ ):



Крім  $\text{SiH}_4$  відомі також інші силани: дисилан  $\text{Si}_2\text{H}_6$ , трисилан  $\text{Si}_3\text{H}_8$ . Силан  $\text{SiH}_4$  — безбарвний газ, який самозаймається і згоряє в повітрі:



Оскільки зв'язки  $\text{Si—Si}$  ( $E = 226$  кДж) і  $\text{Si—H}$  ( $E = 323$  кДж) менш міцні, ніж зв'язки  $\text{C—C}$  ( $E = 356$  кДж) і  $\text{C—H}$  ( $E = 416$  кДж), то силанів є значно менше порівняно з вуглеводнями. Силани реакційноздатні і належать до сильних відновників. На відміну від вуглеводнів, силани взаємодіють з водою за кімнатної температури:

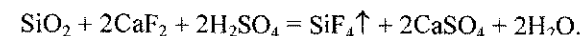


Ще енергійніше відбувається цей процес у лужному середовищі:



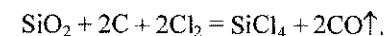
З галогенами силани взаємодіють з вибухом, утворюючи сполуку  $\text{SiF}_4$ .

Силіцій з фтором за кімнатної температури утворює  $\text{SiF}_4$ , з хлором —  $\text{SiCl}_4$ .  $\text{SiF}_4$  добувають також за реакцією



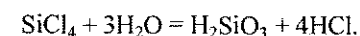
Фторид силіцію — це газ, що має температуру плавлення  $-77$ , а температуру кипіння  $-95$  °С.

Хлорид силіцію  $\text{SiCl}_4$  добувають, нагріваючи суміш оксиду силіцію(IV) з вугіллям у струмені хлору:

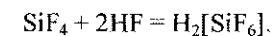
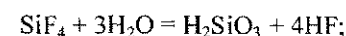


Хлорид силіцію — це рідина, що плавиться за температури  $-68$ , а кипить за температури  $57$  °С.

Молекули  $\text{SiF}_4$  мають тетраедричну будову ( $sp^3$ -гібридизація). Галогеніди силіцію є кислотами Льюїса. Під дією води вони повністю гідролізують:



Процес гідролізу  $\text{SiF}_4$  супроводжується комплексоутворенням:



Гексафторосилікатна кислота  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$  — стійка у водному розчині, належить до сильних кислот. На відміну від  $\text{HF}$  вона не діє на кварц і скло. Аніон  $[\text{SiF}_6]^{2-}$  має октаедричну будову ( $sp^3d^2$ -гібридизація). Більшість фторосилікатів за винятком фторосилікатів лужних металів добре розчиняється у воді.  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$  та її солі отруйні. Розчинні фторосилікати магнію, цинку, алюмінію використовуються у будівництві. Фторосилікат натрію застосовують як інсектицид.

## § 5.8. ОКСИГЕНОВМІСНІ СПОЛУКИ СИЛІЦІЮ

Під час нагрівання силіцію з киснем утворюється оксид силіцію(IV)  $\text{SiO}_2$ , який є найстійкішою сполукою силіцію.  $\text{SiO}_2$  називають також кремнеземом, він трапляється у природі в кристалічному й аморфному станах.

За високих температур може утворитися оксид силіцію(II)  $\text{SiO}$ , однак за звичайної температури він термодинамічно нестійкий.

Як уже зазначалось, оксид силіцію(IV) у природі трапляється у вигляді мінералу кварцу, який буває різноманітних відтінків. Прозорі, безбарвні кристали кварцу, що мають форму шестигранних призм, які закінчуються шестиграними пірамідами, називаються *гірським кришталем*. Гірський криштал, що містить домішки, які надають йому бузкового забарвлення, називається аметистом, буроватого — димчастим топазом.

Різновидами кварцу є кремін, агат, яшма. Кварц входить до складу граніту і гнейсу. Звичайний пісок — це дрібні зерна кварцу. Кремнезем у вигляді піску широко застосовується в будівництві, для виготовлення скла, цементу, кераміки.

Кристалічний оксид силіцію(IV) дуже твердий, плавиться за температури  $1610^\circ\text{C}$ , за кімнатної температури у воді не розчиняється, а у воді, нагрітій під тиском, помітно розчиняється. Цю властивість використовують під час вирошування монокристалів штучного кварцу.

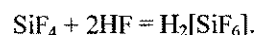
Кристалічні ґратки  $\text{SiO}_2$ , як і силікатів, складаються з атомів Силіцію, що оточені чотирма атомами Оксигену — силіційоксигенних тетраедрів. Ці тетраедри здатні сполучатися між собою спільними вершинами, чим і зумовлена численність структур силікатів.

Під час охолодження розплавленого  $\text{SiO}_2$  утворюється прозора склоподібна маса аморфного оксиду силіцію(IV). Кварцове скло високого ступеня чистоти (вміст домішок  $\sim 10^{-6}\%$ ) добувають високотемпературним окисненням  $\text{SiCl}_4$  або під час взаємодії  $\text{SiCl}_4$  з  $\text{H}_2\text{O}$  у газовій фазі з наступним сплавленням часточок  $\text{SiO}_2$ , що утворилися.

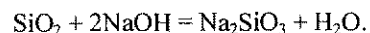
Вироби з кварцового скла витримують нагрівання до  $1200^\circ\text{C}$ , вони здатні пропускати ультрафіолетове проміння.

Широкого застосування набув кристалічний кварц, який виявляє п'єзоелектричні властивості.

На кварц не діє жодна кислота, крім фторидної:

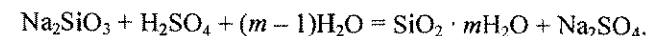


За кімнатної температури кварц з лугами реагує повільно, у разі нагрівання швидкість реакції зростає:



Силікати натрію, що утворюються, мають різні склад і будову залежно від умов проведення реакції, тому формула  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  умовна.

$\text{SiO}_2$  — кислотний оксид, йому відповідають мало розчинні у воді силікатні кислоти, що мають загальну формулу  $n\text{SiO}_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . У разі добавляння кислот до розчину силікату натрію утворюється драглистий осад — гель силікатної кислоти змінного складу:



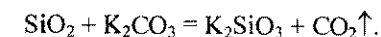
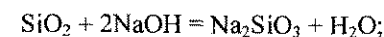
Кислоти, що відповідають оксиду силіцію(IV) як ангідриду, можна розділити на три групи: метасилікатні, або поліметасилікатні ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ), ортосилікатні  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  та полісилікатні  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ . Всі силікатні кислоти — тверді безбарвні речовини, які можна добути із силікатів (їхніх солей) у вигляді драглистих осадів. Силікатні кислоти — слабкі, вони осаджуються з розчину під дією  $\text{CO}_2$  на розчинні силікатів.

Силікатні кислоти дуже погано розчиняються у воді, однак вони добре змочуються нею. Полімета-, орто- та полісилікатні кислоти за певних умов утворюють з водою суміші, які на перший погляд подібні до звичайних розчинів. Проте ці розчини не однорідні, це системи, в яких розчинена речовина перебуває у розчиннику не у вигляді йонів або молекул, а у вигляді великих агрегатів молекул розміром від 1 до 100 нм. Такі розчини називаються *колоїдними*, або *золями*. За допомогою стабілізаторів можна добути стійкі золі силікатних кислот високої концентрації. За відсутності стабілізаторів золь силікатної кислоти переходить у *гель* — затверділий колоїдний розчин, який утворюється внаслідок злипання колоїдних часточок з одночасним захопленням ними молекул розчинника.

У разі нагрівання гелю силікатної кислоти він втрачає як адсорбовану, так і частину конституційної води і перетворюється на силікагель, — дуже порувату речовину. Силікагель застосовується як осушник та адсорбент.

Більшість солей силікатної кислоти практично не розчинні у воді. Винятком є силікати натрію  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  і калію  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ , які дістали назву *розчинного скла*.

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  і  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  можна добути сплавленням оксиду силіцію(IV) з лугами або карбонатами відповідних металів:



Водні розчини силікатів натрію і калію (*рідке скло*) застосовують у будівництві для виготовлення кислототривкого цементу, для просочування тканин, виготовлення вогнезахисних фарб, для хімічного зміцнення слабких ґрунтів.

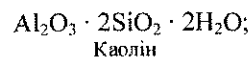
Оскільки  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  і  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  є солями дуже слабких кислот, у водних розчинах вони сильно гідролізують.

Силікати дуже поширені у природі. Силікатні та алюмосилікатні породи входять до складу земної кори. Природними силікатами є польові шпати,



слюди, глини, азбест, тальк тощо. Силікати — компоненти таких гірських порід, як базальт, граніт, гнейс, сланці. Коштовні камені (смагд, топаз, аквамарин) є кристалами природних силікатів.

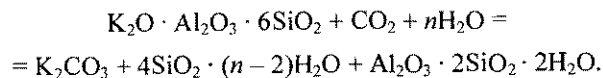
Склад силікатів зображують формулами, в яких записують окремо формулу кислотного оксиду  $\text{SiO}_2$  і формули всіх інших оксидів, що входять до складу силікату, наприклад:



Силікати, що містять алюміній, називаються *алюмосилікатами*. До алюмосилікатів належать каолін, польовий шпат. За складом польовий шпат (ортоклаз) відповідає формулі  $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ . Польові шпати є компонентом гірських порід.

Слюди також належать до алюмосилікатів, які містять у своєму складі крім Силіцію й Алюмінію Гідроген, Калій і Натрій. Слюди можна розколювати на тонкі, гнучкі листочки. Окремі поклади слюд трапляються рідко, частіше вони входять до складу гірських порід (граніт, гнейс). Біла слюда завдяки тугоплавкості застосовується для виготовлення заслонок для закривання отворів у печах.

Руйнування гірських порід і мінералів під впливом механічної і хімічної дії води і повітря називається *вивітрюванням*. Внаслідок вивітрювання природних силікатів утворюється новий силікат — каолін, що є основою різних глин. Наприклад, процес руйнування ортоклазу можна записати таким рівнянням:

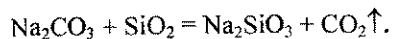
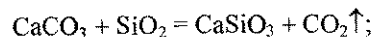


Чистий каолін має білий колір, використовується для виготовлення фарфору. Глина — це суміш каоліну з іншими речовинами.

Силікатні породи широко застосовуються як будівельні матеріали (граніти), є сировиною для виробництва скла, кераміки, цементу. З силікатів виготовляють наповнювачі для паперу, фарб, гуми.

Слюди й азбест застосовують як термо- та електроізолятори. Природні і штучні алюмосилікати, що мають пухку структуру і здатні до йонного обміну, використовують для зм'якшення води, а деякі з них — як носії каталізаторів.

Із штучних силікатів дуже важливим є *тверде скло*. Склад звичайного, або віконного, скла приблизно відповідає формулі  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ . Його добувають сплавлянням суміші білого піску з содою та вапняком, або крейдою:



Якщо соду замінити на карбонат калію, то утворюється тверде тугоплавке калійне скло. Сплавлянням суміші карбонату калію, оксиду силіцію(IV) й оксиду пльомбуму(II) добувають кришталеве скло. Хімічне скло добувають частковим заміщенням оксиду силіцію(IV)  $\text{SiO}_2$  на оксид бору  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Матеріали і вироби, виготовлені з вогнетривких речовин (глини, карбідів, оксиди деяких металів), називаються *керамікою*. Цегла, черепиця, труби, облицзовальні плити належать до будівельної кераміки. У хімічній промисловості застосовують хімічно стійку кераміку, яка експлуатується в хімічно агресивних середовищах. До побутової кераміки належать фаянсові та фарфорові вироби.

Найважливішим матеріалом, який виробляє силікатна промисловість, є цемент. Його широко використовують у будівництві.

Силікатний цемент добувають випалюванням суміші глини з вапняком, у результаті чого утворюються силікати та алюмінати кальцію. Суміш цементу з піском і водою називається цементним розчином.

Важливим будівельним матеріалом є бетон, який добувають змішуванням цементного розчину з гравієм або щебенем. Із бетону споруджують мости, житлові будинки, арки, басейни тощо.

## § 5.9. ГЕРМАНІЙ, СТАНУМ, ПЛЮМБУМ. ДОБУВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ГЕРМАНІЮ, СТАНУМУ, ПЛЮМБУМУ

Германій, Станум, Плюмбум — повні електронні аналоги, вони належать до малопоширених елементів. Вміст Германію у земній корі становить  $\sim 7 \cdot 10^{-4}$ %, Стануму —  $4 \cdot 10^{-2}$ %, Плюмбуму —  $16 \cdot 10^{-4}$ %. Германій належить до дуже розсіяних елементів, трапляється у вигляді  $\text{GeS}_2$  як домішок до сульфідів цинку, купруму, аргентуму. Джерелом добування германію є побічні продукти переробки руд кольорових металів, а також зола деяких сортів кам'яного вугілля, особливо бурого.

Найважливішими мінералами Стануму і Плюмбуму є  $\text{SnO}_2$  — олов'яний камінь (каситерит) та  $\text{PbS}$  — свинцевий блиск (галеніт).

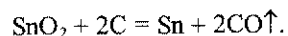
Для добування простих речовин германію, стануму, плюмбуму з їхніх руд попередньо виділяють оксиди, які потім відновлюють. Германій добувають за реакцією



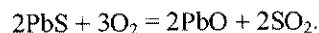
Германій високого ступеня чистоти добувають за методом зонної плавки. Його використовують у напівпровідниковій техніці. Методом зонної плавки добувають германій із вмістом домішок  $\sim 10^{-6}$ %. Світове виробництво германію становить декілька сотень тонн на рік.

Германій є напівпровідником. З германію високого ступеня чистоти вирощують монокристали для радіоелектронної апаратури.

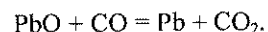
Для добування олова і свинцю (простих речовин Стануму і Плюмбуму) спочатку збагачують руду методом флотації. Олово добувають за реакцією



Під час добування свинцю спочатку випалюють його сульфід:



Оксид плюмбуму(II), що утворився, відновлюють оксидом карбону(II), що є продуктом неповного окиснення коксу:



Добутий таким способом свинець завжди містить домішки. Його очищають, переплавляючи і частково окиснюючи (видаляються As, Sb, Sn), або електролітичним способом.

Германій має сріблясто-білий металічний блиск, кристалізується за типом кристалічних ґраток алмазу. Довжина зв'язку  $d(\text{Ge—Ge}) = 0,245$  нм, міцність цього зв'язку ( $E = 188$  кДж) менша, ніж у кристалах алмазу і силіцію. Тому температура плавлення і твердість германію нижчі, ніж силіцію та алмазу.

Станум існує у трьох алотропних видозмінах: біле (тетраедрична структура), крихке (ромбічна, яка виявляється за температури понад  $160^\circ\text{C}$ ) та сіре олово (неметалічна модифікація, яка характеризується кубічною структурою, стійка за температури, нижчої від  $13^\circ\text{C}$ ).

Під час охолодження біле олово ( $\beta$ -модифікація) переходить у сіре ( $\alpha$ -модифікація) із структурою типу алмазу (густина  $5,75$  г/см<sup>3</sup>). Через значну зміну густини метал розсипається на сірий порошок. Таке перетворення дістало назву «олов'яної чуми».

Температура плавлення олова низька ( $232^\circ\text{C}$ ), а температура кипіння висока ( $2720^\circ\text{C}$ ), тому рідке олово існує в досить широкому інтервалі температур.

Чистий свинець — це голубувато-білий метал з характерною для металів кубічною ґранецентрованою структурою.

Зміна структури простих речовин у ряду Ge — Sn — Pb відповідає зміні їхніх фізичних властивостей. Ge і  $\alpha$ -Sn — напівпровідники, а  $\beta$ -Sn і Pb — метали. Зміна типу хімічного зв'язку від переважно ковалентного до металічного супроводжується зниженням твердості простих речовин. Так, германій твердий і крихкий, а свинець дуже м'який, легко кується, його можна різати ножем.

Олово і свинець широко використовуються в промисловості. З олов'яної фольги (станіоль) виготовляють обгортки для харчових продуктів. Олово як легкоплавкий метал використовується для паяння. Щоб зберегти залізо від іржавіння, його деталі вкривають тонким шаром олова (лудіння). Занурюючи листове залізо у розплавлене олово, дістають білу бляху, з якої виготовляють консервні банки. Значна кількість олова йде на виготовлення сплавів — бронзи (Cu + 10...20 % Sn), підшипникових сплавів.

Свинець застосовують у виробництві апаратів, що експлуатуються на сульфатнокислотних заводах, в акумуляторній промисловості, для виготовлення електрокабелів, легкоплавких сплавів (бабітів, друкарських сплавів). Оскільки свинець краще, ніж інші метали, затримує  $\gamma$ -промені, його використовують як надійний матеріал для захисту від радіоактивного випромінювання.

Посилення металічних властивостей у ряду Ge — Sn — Pb зумовлює також зміну хімічних властивостей цих елементів. Найвищий ступінь окиснення елементів Ge, Sn, Pb дорівнює +4. Основний характер їхніх оксидів і гідроксидів посилюється із збільшенням радіусів йонів:  $\text{GeO}_2$  виявляє найбільш кислотні властивості,  $\text{PbO}$  — найбільш основні.

У ряду Ge — Sn — Pb зменшується стійкість ковалентних гідридів  $\text{EH}_4$ . Сполеку  $\text{EH}_4$  подібні до галогенідів неметалів, а  $\text{EG}_2$ , особливо  $\text{PbG}_2$ , — до солей.

Із збільшенням протонного числа елемента зростає стабільність елементів зі ступенем окиснення +2.

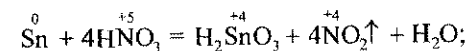
Отже, для Германію й Стануму характернішим є ступінь окиснення +4, а для Плюмбуму — +2. Саме цим можна пояснити той факт, що сполеку Германію(II) і Стануму(II) — сильні відновники, а сполеку Плюмбуму(IV) — сильні окисники.

Германій, Станум і Плюмбум відрізняються від Карбону і Силіцію (частково) тим, що для них стає характерною  $sp^3d^2$ -гібридизація з утворенням октаедричних комплексів. Так, для Германію, Стануму і Плюмбуму відомі такі комплексні йони, як  $[\text{Ge}(\text{OH})_6]^{2-}$ ,  $[\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-}$ ,  $[\text{SnCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{PbCl}_6]^{2-}$ , а для Силіцію відомий тільки йон  $[\text{SiF}_6]^{2-}$ .

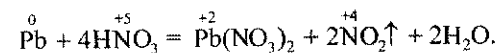
Посилення металічних властивостей у ряду Ge — Sn — Pb виявляється під час взаємодії цих речовин з концентрованою нітратною кислотою:



Оксид германію(IV)



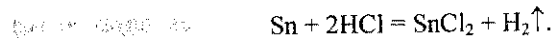
$\beta$ -Станатна кислота



Нітрат плюмбуму(II)

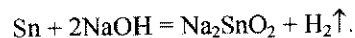
Під час взаємодії олова з розбавленим розчином нітратної кислоти утворюються нітрат стануму(II) і  $\text{N}_2\text{O}$ , тобто олово є активним відновником.

Германій з кислотами-неокисниками не взаємодіє, олово і свинець взаємодіють з ними з виділенням водню:



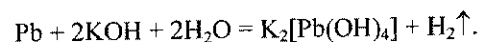
Свинець не розчиняється в  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і холодній хлоридній кислоті, оскільки на його поверхні утворюються малорозчинні сульфат плюмбуму(II)  $\text{PbSO}_4$  і хлорид плюмбуму(II)  $\text{PbCl}_2$ .

Концентровані луги здатні розчиняти олово з утворенням станітів і виділенням водню:

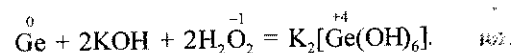


У водних розчинах станіти існують в гідратованій формі  $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_4]$ .

Свинець у лугах розчиняється повільно; інтенсивніше відбувається розчинення в розбавлених розчинах лугів за підвищеної температури. У цьому разі утворюються гідроксоплюмбіти:



Германій розчиняється в розчинах лугів за наявності окисників з утворенням германатів — солей германатної кислоти:



Під час розчинення олова і свинцю в лугах за наявності окисників утворюються сполуки  $\text{K}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$  та  $\text{K}_2[\text{Pb}(\text{OH})_6]$ .

За хімічними властивостями германій, олово, свинець переважно є металами. Проте з активними металами вони взаємодіють подібно до силіцію, утворюючи германіди, станіди та плюмбіди. Для Плюмбуму, наприклад, виділена сполука  $\text{Na}_2\text{Pb}$  — плюмбід натрію. З воднем Ge, Sn, Pb не взаємодіють.

Якщо на германіди, станіди, плюмбіди подіяти кислотою-неокисником, то можна добути газоподібні сполуки, подібні до силанів. Так, германоводень, або герман,  $\text{GeH}_4$  можна добути за реакцією



Одночасно з  $\text{GeH}_4$  утворюються дигерман  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  та тригерман  $\text{Ge}_3\text{H}_8$ .

$\text{GeH}_4$  — газ, що плавиться за температури  $-165$ , а кипить за температури  $-90$  °C;  $\text{Ge}_2\text{H}_6$  і  $\text{Ge}_3\text{H}_8$  — рідини. Найскладніший із добутих германів має формулу  $\text{Ge}_9\text{H}_{20}$ . Всі германи малостійкі; за здатністю до взаємодії з галогеноводнями вони подібні до силанів.

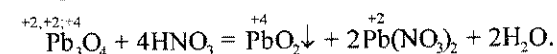
Станан  $\text{SnH}_4$  — газ, малостійка сполука. Ще менш стійким є плюмбан  $\text{PbH}_4$ , який не вдалося виділити у вигляді індивідуальної речовини, а можна тільки довести, що  $\text{PbH}_4$  утворюється під час деяких реакцій.

Зіставленням значень енергій зв'язків E—H моносилану (317,7 кДж), моногерману (309 кДж) і моностанану (296,8 кДж) легко встановити, що їх стійкість із зростанням протонних чисел елементів зменшується.

## § 5.10. ОКСИДИ І ГІДРОКСИДИ ЕЛЕМЕНТІВ ПІДГРУПИ ГЕРМАНІЮ

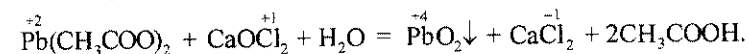
Олово і германій за звичайних умов стійкі проти дії кисню і добре зберігаються на повітрі. Тому олово використовують для покриття заліза.

Германій, олово і свинець досить активно сполучаються з киснем під час нагрівання, утворюючи оксиди  $\text{GeO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  та  $\text{PbO}$ . Оксид плюмбуму(IV)  $\text{PbO}_2$  таким способом у чистому вигляді добути не можна, оскільки під час нагрівання свинцю на повітрі утворюється жовтий оксид плюмбуму(II)  $\text{PbO}$  і червоний  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  (сурик), який є сіллю ортоплюмбатної кислоти  $\text{Pb}_2(\text{PbO}_4)$ . У разі дії на сурик нітратної кислоти утворюється  $\text{PbO}_2$ :

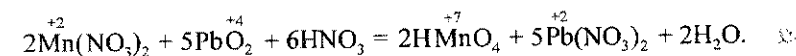


На основі  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  виготовляють фарбу, яку застосовують як покриття для захисту металів від корозії.

Оксид плюмбуму(IV) — це темно-бурий порошок, його можна добути окисненням  $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  хлорним вапном (лабораторний спосіб):



Оскільки Плюмбум стійкіший у ступені окиснення +2, то  $\text{PbO}_2$  є сильним окисником, він здатний окиснювати йони  $\text{Mn}^{2+}$  до  $\text{MnO}_4^-$ :



$\text{PbO}_2$ , подібно до  $\text{SnO}_2$ , — амфотерний оксид з переважанням кислотних властивостей.

Кислота  $\text{H}_2\text{PbO}_3$ , що відповідає оксиду  $\text{PbO}_2$ , у вільному стані не виділена. У разі сплавляння  $\text{PbO}_2$  з основними оксидами утворюються солі плюмбатної кислоти — плюмбати:

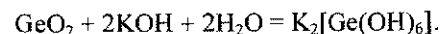


Плюмбати, за винятком плюмбатів калію і натрію, у воді не розчиняються. Розчинні плюмбати у водних розчинах сильно гідролізують.

Оксид плюмбуму(II)  $\text{PbO}$  — це жовтий порошок, що утворюється під час нагрівання розплавленого свинцю на повітрі. Використовують його для добування поливи, для варіння оліфи, виробництва скла.  $\text{PbO}$  — амфотерний оксид, йому відповідає амфотерний гідроксид плюмбуму(II), який розчиняється в кислотах з утворенням солей плюмбуму(II), а в лугах — з утворенням гідроксоплюмбітів:



GeO<sub>2</sub> і SnO<sub>2</sub> — амфотерні оксиди, в яких переважають кислотні властивості; вони взаємодіють з лугами з утворенням відповідно гідроксогерманатів і гідроксостанатів:

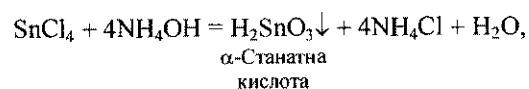


Завдяки тому, що GeO<sub>2</sub> має високий коефіцієнт заломлення, він використовується для добування оптичного скла.

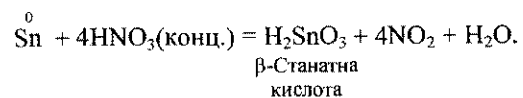
SnO<sub>2</sub> застосовується у керамічній промисловості для виготовлення емалей.

Оксидам EO<sub>2</sub> відповідають дуже слабкі кислоти — германатна, станатна (олов'яна) і плумбатна. Сполуки EO<sub>2</sub>, що осідають з водних розчинів, завжди містять деяку кількість зв'язаної води, тому їхні формули можна записати EO<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O. Гідратовані оксиди і зазначені вище кислоти — це одні й ті ж самі сполуки.

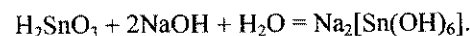
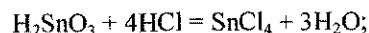
Гідратований оксид SnO<sub>2</sub> · xH<sub>2</sub>O існує в α- і β-формах. α-Станатна кислота осаджується під дією лугів на розчини солей Стануму(IV):



а β-станатна кислота — під дією концентрованої нітратної кислоти на олово:



α-Станатна кислота розчиняється в кислотах і лугах:



В разі надлишку HCl тетрахлорид стануму перетворюється на комплексну гексахлоростанатну кислоту H<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>].

β-Станатна кислота не розчиняється ні в кислотах, ні в лугах. Така відмінність пояснюється тим, що β-станатна кислота має більші часточки. З часом осад α-станатної кислоти поступово перетворюється на β-станатну кислоту.

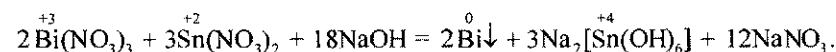
Для Стануму й особливо для Германію стійкішими є вищі ступені окиснення, тому GeO і SnO є сильними відновниками. GeO і SnO можна добути нагріванням E(OH)<sub>2</sub> у струмені азоту. Оксиди EO у воді не розчиняються, у кислотах розчиняються швидко. SnO використовують у скляному виробництві для виготовлення рубінового скла.

Сполуки EO та E(OH)<sub>2</sub> — амфотерні: у Ge(OH)<sub>2</sub> переважають кислотні властивості, у Pb(OH)<sub>2</sub> — основні, він розчиняється в кислотах та тільки в концентрованих розчинах лугів.

З оксидів і гідроксидів германію, стануму і плумбуму можна добути солі, діючи на них кислотами: у кислому середовищі найлегше утворюються солі двовалентних металів ECl<sub>2</sub>, ESO<sub>4</sub>, E(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.

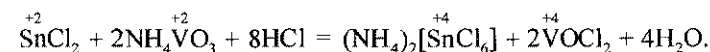
Подібно до оксидів плумбуму(IV), солі плумбуму(IV) належать до сильних окисників.

Солі Стануму(II) — дуже сильні відновники. Так, солі Стануму(II) в лужному середовищі здатні відновлювати Бісмут до вільного металу:



Ця реакція використовується в аналітичній хімії для якісного виявлення Бісмуту і солей Стануму(II).

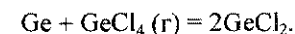
Солі Стануму(II) є сильними відновниками також і в кислому середовищі. Так, SnCl<sub>2</sub> здатний відновлювати солі Мангану, Хрому, Ванадію:



SnCl<sub>2</sub> — один із найпоширеніших у неорганічній і органічній хімії відновників.

## § 5.11. ГАЛОГЕНІДИ ТА СУЛЬФІДИ ЕЛЕМЕНТІВ ПІДГРУПИ ГЕРМАНІЮ

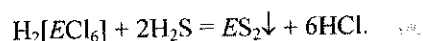
Хлориди стануму і плумбуму добувають, діючи на метали або оксиди EO концентрованою HCl (у разі добування PbCl<sub>2</sub> реакційну суміш слід нагріти, оскільки PbCl<sub>2</sub> у холодній воді мало розчинний). GeCl<sub>2</sub> добувають за реакцією



У водному розчині SnCl<sub>2</sub> сильно гідролізує з утворенням основної солі Sn(OH)Cl.

Галогеніди GeF<sub>4</sub> і SnF<sub>4</sub> добувають безпосередньо взаємодією простих речовин. GeCl<sub>4</sub> утворюється під дією концентрованої хлоридної кислоти на GeO<sub>2</sub> під час нагрівання. GeCl<sub>4</sub> і SnCl<sub>4</sub> — рідини, які у водному середовищі сильно гідролізують. Безводний SnCl<sub>4</sub> «димить» на повітрі внаслідок випаровування. Оскільки атом Стануму має вільні d-орбіталі, то SnCl<sub>4</sub> є активною кислотою Льюїса, яка реагує з хлоридною кислотою HCl з утворенням гексахлоростанатної кислоти H<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>]. Відомі солі цієї комплексної кислоти. Наприклад, сіль (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[SnCl<sub>6</sub>] використовують як протраву під час фарбування тканин.

Нагріванням суміші простих речовин можна добути сульфід GeS<sub>2</sub> і SnS<sub>2</sub>, що мають відповідно біле і жовте забарвлення. Ці сполуки можна також добути за реакцією

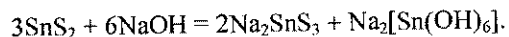
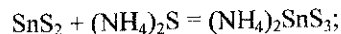


Нагріванням суміші порошкоподібного олова, сірки і  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (добавляється для видалення з поверхні олова оксидної плівки) добувають сульфід стануму(IV) у вигляді золотистих листочків — сухозлотку, який використовують для виготовлення бронзової фарби.

Оскільки редокс-потенціал  $\text{Pb}^{4+}/\text{Pb}^{2+}$  дуже високий, можна добути лише  $\text{PbS}$  — чорний сульфід плумбуму(II).

Відомо по два сульфіді германію та стануму:  $\text{ES}$  і  $\text{ES}_2$ . Вони мають характерне забарвлення, у воді і кислотах-неокисниках практично не розчиняються.

За хімічною природою сульфідів  $\text{ES}$  є солями, а дисульфідів  $\text{GeS}_2$  та  $\text{SnS}_2$  мають підвищені кислотні властивості, тобто вони є гіоангідрідами.  $\text{GeS}_2$  і  $\text{SnS}_2$  розчиняються в розчинах сульфідів і лугах з утворенням гіогерманатів та гіостанатів:



Гіокислоти — сполуки нестійкі, тому під дією кислот на гіостанатів та гіогерманатів утворюються не гіокислоти, а сполуки  $\text{ES}_2$  і  $\text{H}_2\text{S}$ .

### Запитання для самоконтролю

1. Чим зумовлено існування численної кількості різноманітних органічних сполук?
2. Як впливає на хімічні властивості оксиду карбону(II) наявність в атомі Карбону неподіленої пари електронів?
3. Схарактеризуйте з точки зору кислотно-основних перетворень сірковуглець.
4. Напишіть рівняння реакції гідролізу силікату натрію.
5. Чим відрізняється  $\alpha$ -станатна кислота від  $\beta$ -станатної? Напишіть відповідні рівняння реакцій.

## Розділ 6

### ЕЛЕМЕНТИ ГОЛОВНОЇ ПІДГРУПИ VIII ГРУПИ (ІНЕРТНІ ГАЗИ)

#### § 6.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ІНЕРТНИХ ГАЗІВ

До головної підгрупи VIII групи періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва належать інертні газі: Гелій  $\text{He}$ , Неон  $\text{Ne}$ , Аргон  $\text{Ar}$ , Криптон  $\text{Kr}$ ,

Ксенон  $\text{Xe}$  і Радон  $\text{Rn}$ . Атоми цих елементів мають дуже стійку  $1s^2$ - (Гелій) або  $ns^2np^6$ -електронну конфігурацію зовнішнього електронного шару, що зумовлює хімічну пасивність цих елементів.

Елементи Неон, Аргон, Криптон, Ксенон, Радон називаються інертними газами і характеризуються дуже низькою хімічною активністю. Хімічні сполуки Гелію, Неону та Аргону взагалі не добути. Інертні газі існують в атомарному стані, тобто їхні атоми не сполучаються у молекули. В табл. 15 наведено деякі властивості інертних газів.

Таблиця 15. Деякі властивості інертних газів

Назва елемента	Хімічний символ	Будова зовнішнього електронного шару атома	Радіус атома, нм	Енергія йонізації $E \rightarrow E^+$ , еВ	Температура плавлення, °С	Температура кипіння, °С	Вміст в повітрі, об. %
Гелій	He	$1s^2$	0,122	24,59	-271,4 (за тиску 3 МПа)	-268,9	$5 \cdot 10^{-4}$
Неон	Ne	$2s^2 2p^6$	0,160	21,56	-248,6	-246,0	$1,8 \cdot 10^{-3}$
Аргон	Ar	$3s^2 3p^6$	0,192	15,76	-189,3	-185,9	0,93
Криптон	Kr	$4s^2 4p^6$	0,198	14,00	-157,4	-153,2	$10^{-4}$
Ксенон	Xe	$5s^2 5p^6$	0,218	12,13	-111,8	-108,1	$10^{-5}$
Радон	Rn	$6s^2 6p^6$	0,220	10,75	-71	-61,9	$6 \cdot 10^{-18}$

Істотна відмінність елементів Криптону, Ксенону і Радону від Гелію, Неону й Аргону зумовлена меншим значенням потенціалу йонізації. Тому  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$  і  $\text{Rn}$  утворюють сполуки, в яких виявляють ступені окиснення: +2 ( $\text{XeF}_2$ ), +4 ( $\text{XeF}_4$ ), +6 ( $\text{XeO}_3$ ,  $\text{XeF}_6$ ,  $\text{XeOF}_4$ ,  $\text{Ba}_3\text{XeO}_6$ ), +8 ( $\text{Na}_4\text{XeO}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) і поведуть себе як неметали.

В міру збільшення радіусів атомів поляризованість одноатомних молекул інертних газів у ряду  $\text{He—Ne—Ar—Kr—Xe}$  зростає і характеризується такими співвідношеннями 1 : 2 : 3 : 12 : 20, тобто поляризованість  $\text{Xe}$  в 20 разів вища, ніж  $\text{He}$ . Це зумовлює посилення міжмолекулярної взаємодії і як наслідок — підвищення температур кипіння і плавлення. У ряду  $\text{He—Ne—Ar—Kr—Xe—Rn}$  зростає розчинність інертних газів у воді і в органічних розчинниках, посилюється здатність до адсорбції.

У твердому стані  $\text{He}$  має гексагональні, а  $\text{Ne}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$  і  $\text{Rn}$  — кубічні гранецентровані кристалічні ґратки.

Здебільшого інертні газі трапляються в атмосфері. Гелій — найпоширеніший після Гідрогену елемент космосу. Спектральним аналізом підтвердже-

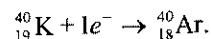
на його наявність в атмосфері Сонця, зірок, у метеоритах. Гелій складається з двох стабільних нуклідів:  ${}^4\text{He}$  і  ${}^3\text{He}$ .

Ядра атомів Гелію ( $\alpha$ -частинки) надзвичайно стійкі і широко використовуються в ядерних реакціях.

Добувають гелій у промисловості з природних газів методом глибокого охолодження. Газоподібний гелій використовується для створення інертної атмосфери, рідкий — для досягнення низьких температур.

Природний Неон складається з трьох стабільних нуклідів:  ${}^{20}\text{Ne}$ ,  ${}^{21}\text{Ne}$ ,  ${}^{22}\text{Ne}$ . Добувають неон одночасно з гелієм у процесі зрідження і розділення повітря на компоненти. Неон використовують в електровакуумній техніці, для заповнення стабілізаторів напруги, фотоелементів та інших приладів. У різних освітлювальних пристроях застосовують різні типи неонових ламп з характерним червоним світінням.

Аргон — найпоширеніший елемент на Землі з усіх інертних газів. Його вміст у земній атмосфері досягає 0,93 об. %. Він існує у вигляді трьох стабільних нуклідів:  ${}^{40}\text{Ar}$ ,  ${}^{38}\text{Ar}$ ,  ${}^{36}\text{Ar}$ , причому нуклід  ${}^{40}\text{Ar}$  переважає (99,6 %). Аргон утворюється в природних умовах під час розпаду нукліда  ${}^{40}\text{K}$  внаслідок електронного захоплення:



Аргон добувають під час розділення на компоненти рідкого повітря, а також з відходів газів синтезу аміаку. Застосовують аргон в металургійних і хімічних процесах для створення інертної атмосфери, в електротехніці, ядерній енергетиці. Гелій та аргон використовують у газових лазерах.

Криптон має шість, а Ксенон — дев'ять стабільних ізотопів. Радон стабільних ізотопів не має. У природі Kr, Xe і Rn утворюються внаслідок ядерних процесів, тому їхній ізотопний склад залежить від їх походження. Радон утворюється внаслідок радіоактивного розпаду радію і в мізерних кількостях міститься в уранових мінералах і деяких природних водах. Радон застосовується у медицині, криптон — в електровакуумній техніці, суміш криптону з ксеноном використовують для наповнення різних ламп.

## § 6.2. ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ

Інертні гази — це безбарвні, газоподібні за кімнатної температури речовини. Завершеністю електронних шарів їхніх атомів пояснюється одноатомність молекул цих речовин, досить мала поляризованість, низькі температури плавлення і кипіння, хімічна інертність.

За низьких температур ці елементи утворюють один з одним тверді речовини (за винятком гелію). Відомі сполуки інертних газів, в яких їхні атоми розміщуються в порожнинах кристалічних ґраток різних речовин. Такі сполуки називаються *сполуками вкорінення*, або *клатратами*. Прикладом клатратів

можуть бути гідрати інертних газів (найстійкіший клатрат з Ксеноном). Склад гідратів інертних газів відповідає формулі  $8E \cdot 46\text{H}_2\text{O}$ , або  $E \cdot 5,75\text{H}_2\text{O}$ . Відомі досить стійкі клатрати з фенолом і гідрохіноном. Гелій і Неон не здатні до утворення клатратів, оскільки їхні атоми мають дуже малі розміри.

Атом Гелію має особливо стійку електронну конфігурацію, що відрізняє його від усіх інших хімічних елементів. Порівняно з іншими елементами він має найбільшу енергію йонізації (24,58 eV) і найменшу поляризованість атома. Внаслідок незначної поляризованості молекул гелію міжмолекулярні сили надзвичайно слабкі і можуть виявлятися лише за дуже низьких температур і високого тиску.

Як проста речовина гелій за фізичними властивостями найбільш подібний до молекулярного водню. Мізерною поляризованістю атомів гелію зумовлені найнижчі з усіх речовин температури кипіння ( $-269^\circ\text{C}$ ) і плавлення ( $-272^\circ\text{C}$  за тиску 2,5 МПа). З цієї самої причини кристалічний гелій, як і молекулярний водень, має гексагональні кристалічні ґратки. Кристалічний гелій можна добути лише за дуже високих тисків.

За температури  $-271^\circ\text{C}$  і нормального тиску гелій переходить у низькотемпературну модифікацію  $\text{He}(\text{II})$ , що виявляє специфічні властивості: спокійне кипіння, надзвичайно велику теплопровідність (у 300 000 000 разів більшу, ніж звичайний гелій) і надтекучість. Остання була відкрита П. Л. Капіцею і на основі квантово-механічних уявлень пояснена Л. Д. Ландау.

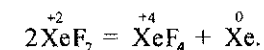
Як уже зазначалось, сполуки Гелію, Неону та Аргону не добуті. Тривалий час вважалося, що інертні гази взагалі не здатні утворювати сполуки з іншими елементами.

Існування сполук інертних газів, зокрема Kr і Xe, вперше передбачив у 1933 р. Л. Полінг, а в 1962 р. Н. Бартлет синтезував гексафтороплатинат ксенону  $\text{Xe}[\text{PtF}_6]$ . Пізніше були добуті аналогічні сполуки:  $\text{Xe}[\text{PtF}_6]_2$ ,  $\text{Xe}[\text{RuF}_6]$ ,  $\text{Xe}[\text{RhF}_6]$  і  $\text{Xe}[\text{PuF}_6]$ .

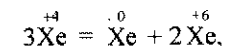
Для Kr і Xe відомі сполуки з фтором, де ці елементи виявляють ступінь окиснення +2. Фториди цих інертних газів добувають із простих речовин під час нагрівання.

Фториди — стійкі безбарвні тверді речовини. Температура плавлення  $\text{XeF}_2$  становить  $140^\circ\text{C}$ . Під час нагрівання ксенону з фтором за атмосферного тиску утворюється здебільшого  $\text{XeF}_4$  (температура плавлення  $135^\circ\text{C}$ ), а в разі надлишку фтору і за тиску 6 МПа —  $\text{XeF}_6$  (температура плавлення  $49^\circ\text{C}$ ).

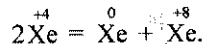
Всі фториди ксенону енергійно гідролізують у воді, процес супроводжується диспропорціонуванням:



Гідроліз  $\text{XeF}_4$  у кислому середовищі відбувається за схемою

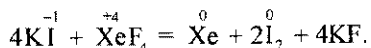
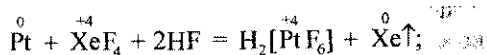


а в лужному



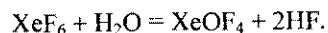
Нині добуто фториди  $\text{KrF}_4$ ,  $\text{XeF}_4$ ,  $\text{RnF}_4$  і дифтороксид  $\text{XeOF}_2$ . Це тверді леткі речовини, досить стійкі за кімнатної температури.

Похідні E(IV) є досить сильними окисниками:

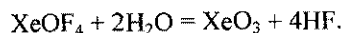


Добуто також сполуки Ксенону із ступенем окиснення +6: гексафторид  $\text{XeF}_6$ , оксид ксенону(VI)  $\text{XeO}_3$ , тетрафтороксид  $\text{XeOF}_4$ , дифтордіоксид  $\text{XeO}_2\text{F}_2$  і гідроксид  $\text{Xe}(\text{OH})_6$ . Гексафторид ксенону є активним акцептором йонів  $\text{F}^-$  і може утворювати фтороксенати типу:  $\text{Cs}[\text{XeF}_7]$  і  $\text{Cs}_2[\text{XeF}_8]$ . Відомі адукти типу:  $\text{XeF}_6 \cdot \text{BF}_3$ , тобто  $[\text{XeF}_5]^+[\text{BF}_4]^-$ .

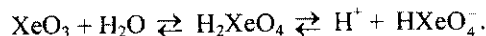
Гідролізом  $\text{XeF}_6$  під дією вологого повітря добувають  $\text{XeOF}_4$ :



$\text{XeOF}_4$  — рідина з температурою плавлення  $-41^\circ\text{C}$ . Подальшим гідролізом  $\text{XeOF}_4$  добувають  $\text{XeO}_3$ :

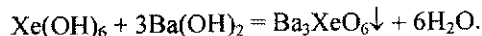
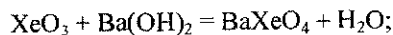


$\text{XeO}_3$  — тверда речовина, за кімнатної температури поступово розкладається на  $\text{Xe}$  і  $\text{O}_2$ .  $\text{XeO}_3$  здатний вибухати від слабкого нагрівання. Молекула  $\text{XeO}_3$  має пірамідальну будову, довжина зв'язків  $d(\text{Xe}-\text{O}) = 0,176$  нм; валентний кут  $\angle \text{OXeO} = 103^\circ$ .  $\text{XeO}_3$  є кислотним оксидом, добре розчиняється у воді:



У нейтральному середовищі рівновага цього процесу сильно зміщена вліво, а в сильнолужному середовищі — вправо внаслідок утворення ксенатів лужних металів:  $\text{KHXeO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{XeO}_4$ , а також солей ксенатної кислоти  $\text{H}_6\text{XeO}_6$ .  $\text{H}_6\text{XeO}_6$  добре дисоціює тільки за першим ступенем ( $K_{d_1} = 10^{-2}$ ,  $K_{d_2} = 10^{-6}$ ,  $K_{d_3} = 3 \cdot 10^{-11}$ ), у вільному стані нестійка, її можна зберігати лише за температури  $-20 \dots -30^\circ\text{C}$ .

Фторид, тетрафтороксид, оксид і гідроксид  $\text{Xe(VI)}$  — кислотні сполуки.  $\text{XeO}_3$  і  $\text{Xe}(\text{OH})_6$  з лугами утворюють ксенати:

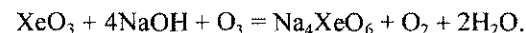


$\text{Ba}_3\text{XeO}_6$  — малорозчинний і досить стійкий, розкладається за температури  $250^\circ\text{C}$ . Добуто також нестійку криптонатну кислоту  $\text{KrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  та її сіль  $\text{BaKrO}_4$ .

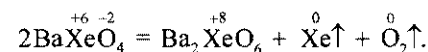
Похідні  $\text{Xe(VI)}$  — сильні окисники.



Під дією озону в лужному середовищі ксенати окиснюються до перксенатів:

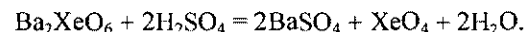


Отже, для сполук  $\text{Xe(VI)}$  характерні реакції диспропорціонування:



Йон  $\text{XeO}_4^{2-}$  — найсильніший з усіх відомих окисників. Перксенати погано розчиняються у воді.

Добуто сполуки  $\text{Xe(VIII)}$ : октафторид  $\text{XeF}_8$ , тетраоксид  $\text{XeO}_4$  і гексафтороксид  $\text{XeOF}_6$ . Молекула  $\text{XeO}_4$  має форму тетраедра з атомом  $\text{Xe}$  у центрі,  $d(\text{Xe}-\text{O}) = 0,160$  нм.  $\text{XeO}_4$  можна добути під дією на перксенат безводної сульфатної кислоти:



$\text{XeO}_4$  сполука нестійка, вона поступово розкладається на  $\text{Xe}$ ,  $\text{XeO}_3$  і  $\text{O}_2$ .

Отже, в міру зростання ступеня окиснення Ксенону простежується загальна закономірність: стійкість бінарних і солеподібних сполук зменшується, а аніонних комплексів — зростає.

Сполуки Ксенону і Криптону іноді застосовують як окисники і фторувальні агенти в різних реакціях.

### Запитання для самоконтролю

1. Дайте загальну характеристику інертних газів. Які сполуки інертних газів ви знаєте?
2. Напишіть рівняння реакції гідролізу фториду ксенону(VI)  $\text{XeF}_6$ .
3. Схарактеризуйте  $\text{XeO}_3$  з точки зору кислотно-основних перетворень та окисно-відновних властивостей.

## ЗАГАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ. СПЛАВИ

### § 7.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА МЕТАЛІВ

Оскільки елементи I і II груп, які будуть розглянуті нижче, є металами, доцільно перед вивченням властивостей елементів цих груп розглянути загальні властивості металів.

Всі періоди періодичної системи починаються з металів. Вздовж періодів поступово послаблюються металічні властивості елементів і посилюються неметалічні.

Атоми металів, як правило, мають у зовнішньому електронному шарі 1, 2 і значно рідше 3 або 4 електрони. Тут з усією очевидністю виявляється вплив зовнішнього електронного шару на властивості елементів. Атоми металів мають низькі значення потенціалів йонізації, тому легше віддають свої електрони, ніж приєднують їх, і перетворюються на позитивно заряджені йони.

Це означає, що ті елементи, атоми яких мають  $s^2p^6$ -конфігурацію електронів передостаннього енергетичного рівня і містять 1—2 електрони на останньому рівні, виявляють вищу металічну активність. У підгрупах активність таких металів зростає зі збільшенням протонного числа їхніх атомів.

Так, найактивнішими є метали головної підгрупи I групи, особливо Fr. Активними металами є також елементи головної підгрупи II групи, і серед них найактивніший метал — радій.

Атоми металів побічних підгруп мають, як правило, у зовнішньому електронному шарі 1—2 електрони, а в передостанньому — більше восьми ( $s^2p^6d^{1-10}$ ). Значення потенціалів йонізації атомів цих металів вищі, а їх активність із збільшенням протонного числа зменшується. Так, найактивнішим металом побічної підгрупи I групи є мідь, найменш активним — золото.

В атомах перехідних металів електрони заповнюють внутрішні енергетичні рівні, тому утримуються ядром сильніше, ніж електрони, розміщені на останньому енергетичному рівні. Цим і пояснюється той факт, що радіуси атомів елементів побічних підгруп менші, ніж передбачалися за аналогією з атомами металів головних підгруп за нормального заповнення електронних шарів. Тому й виникає різка зміна активностей металів головних і побічних підгруп.

### § 7.2. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

До фізичних властивостей металів належать електропровідність, теплопровідність, здатність деформуватися без руйнування. Завдяки пластичності метали можна кувати, вальцювати, витягувати, штампувати. Ця властивість металів має велике практичне значення.

Усі метали за винятком ртуті за звичайних умов — тверді речовини. Найтвердішими є манган та хром, найм'якшим — цезій.

Для металів характерне утворення кристалічних ґраток, у вузлах яких розміщуються переважно йонізовані атоми. Внутрішню будову кристалів визначають за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

Кристалічні ґратки металів можуть бути різних типів. Найхарактернішими є три типи: кубічна об'ємноцентрована (лужні метали, хром, ванадій,  $\alpha$ -залізо,  $\beta$ -титан, свинець, вольфрам тощо), кубічна гранецентрована (алюміній, мідь, срібло, золото,  $\gamma$ -залізо, нікель, платина, паладій тощо), шільна гексагональна (магній, берилій, цинк, кадмій,  $\alpha$ -титан). На рис. 44 подано елементарні комірки основних типів кристалічних ґраток металів.

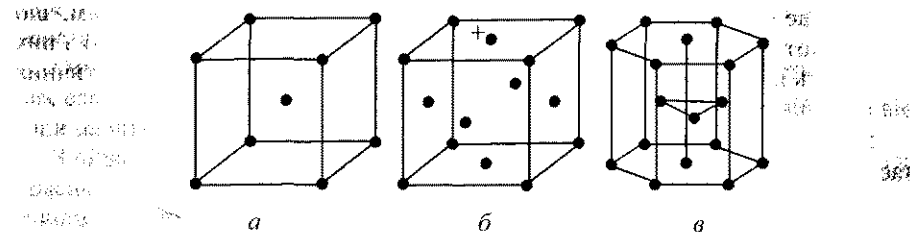


Рис. 44. Основні типи кристалічних ґраток металів (елементарні комірки): а — кубічна об'ємноцентрована; б — кубічна гранецентрована; в — гексагональна

Багатьом металам, особливо перехідним, властивий поліморфізм. Так, титан, цирконій, скандій, лантан, уран існують у двох алотропних видозмінах, стійких за різних температур, олово, кальцій, хром — у трьох, манган — у чотирьох, плутоній — у шести алотропних видозмінах тощо.

Метали, йони яких мають інертногазову або псевдоінертногазову електронну оболонку, а також йони з конфігурацією зовнішнього шару електронів  $s^2p^6d^0s^2$ , діамантні. Винятком є лужні і лужноземельні метали, які внаслідок сильної делокалізації валентних електронів виявляють парамагнітні властивості.

Атоми перехідних металів, що мають незавершені  $d$ - або  $f$ -рівні, парамагнітні. Чотири метали (залізо, кобальт, нікель, гадоліній) — феромагнітні, тобто коефіцієнт їх магнітної сприйнятливості  $\gg 1$ .

Майже всі метали мають високі температури плавлення. За найвищої температури плавляться вольфрам, реній, тантал, за найнижчої — ртуть, галій, цезій.

За густиною всі метали поділяються на важкі та легкі. До легких належать метали, густина яких менша  $6 \text{ г/см}^3$  (лужні, лужноземельні, магній, берилій, скандій, титан, алюміній, ітрій тощо), до важких, — густина яких перевищує  $6 \text{ г/см}^3$ . Найлегшим металом є літій ( $0,53 \text{ г/см}^3$ ), найважчим — осмії ( $22,5 \text{ г/см}^3$ ).

Механічні властивості металів визначаються будовою їхніх кристалічних ґраток. Висока міцність металів забезпечується створенням умов для досягнення ідеально впорядкованих структур кристалів.



Загальні фізичні і хімічні властивості металів зумовлені подібністю будови їхніх атомів і природи їхніх кристалічних ґраток.

Атоми металів виявляють спорідненість до електрона близьку до нуля або негативну. Саме тому метали є відновниками, оскільки вони легко віддають електрони.

Для пояснення загальних властивостей металів учені А. Зоммерфельд, Е. Фермі, Ф. Блох, Л. Брілюен та інші розробили *теорію металічного стану*. Згідно з цією теорією у кристалі металу валентні електрони перебувають в іншому стані, ніж у вільних атомах. Під час взаємодії однакових атомів замість енергетично рівноцінних вихідних атомних орбіталей утворюються молекулярні орбіталі, що відповідають різним рівням енергії. Ці молекулярні орбіталі делокалізовані, вони однаковою мірою належать усім атомам, що взаємодіють. У міру збільшення числа таких атомів додавання кожного з них приводить до утворення ще одного енергетичного рівня; число енергетичних рівнів дорівнює числу атомів, що взаємодіють.

Із зростанням числа атомів зростає число дозволених енергетичних станів і зменшуються відстані між сусідніми енергетичними рівнями. У разі великого числа атомів  $N$  сусідні рівні відрізняються настільки мало, що утворюється практично суцільна енергетична зона (рис. 45). Електрон, що перебуває на даному рівні, може поводити себе як вільний, якщо найближчий енергетичний рівень не зайнятий електронами. Внаслідок делокалізації орбіталей цей «вільний» електрон може переміщуватися у кристалі під впливом яких завгодно малих енергій. Молекулярні орбіталі, що становлять енергетичну зону, заповнюються електронами в міру зростання енергії, і, згідно з принципом Паулі, на кожній молекулярній орбіталі можуть розміщуватися два електрони. Для прикладу зіставимо значення енергетичних рівнів електронів в ізольованому атомі та в компактному кристалі якого-небудь лужного металу, наприклад натрію. Для ізольованого атома порівняно з кристалом металу відмінність окремих рівнів і підрівнів енергії зовнішніх електронів виявляється різкіше. У кристалі  $3s$ - та  $3p$ -рівні розтягуються в *енергетичну зону*, що складається з дуже великої кількості близько розміщених рівнів. Внутрішні рівні електронів у кристалі такі ж, як і в ізольованому атомі.

У кристалі, що містить  $N$  атомів, в енергетичній зоні розміщуються  $N$  зовнішніх  $s$ -електронів атомів лужного металу. Ці  $N$   $s$ -електронів займають

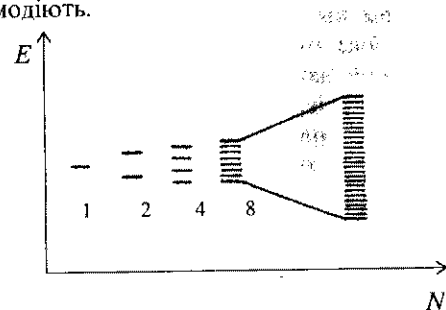


Рис. 45. Схема розміщення енергетичних рівнів у кристалі металу

$N/2$  енергетичних рівнів, що утворюють зону (по два електрони на кожному рівні). Решта рівнів (у цьому разі *валентна зона* займає тільки половину наявних енергетичних рівнів) залишаються незаповненими і називаються *зоною провідності*. Внаслідок цього на вільні енергетичні рівні в частково заповненій зоні можуть переходити електрони з раніше зайнятих рівнів, чим і зумовлено переміщення електронів у кристалі.

Електропровідність металів залежить від кількості електронів, яким відповідають незаповнені енергетичні рівні з низькою енергією. Так, мідь, золото, срібло мають високу електропровідність тому, що для них у кристалі, що містить  $N$  атомів, енергетична зона може вмістити  $2N$  електронів, а їх всього  $N$ .

Якщо в кристалі всі рівні енергетичної зони заповнені електронами, то через нього струм проходити не може (наприклад, у речовинах з атомними кристалічними ґратками).

Отже, і електро-, і теплопровідність металів зумовлені здатністю валентних електронів вільно переміщуватися по кристалу з верхніх рівнів валентної зони на нижні рівні зони провідності.

З підвищенням температури електропровідність типових металів падає. Це пояснюється тим, що під час нагрівання атоми металу починають інтенсивніше коливатися біля положень їх рівноваги, що утруднює переміщення електронів. Електропровідність напівпровідників під час нагрівання зростає, оскільки інтенсивніше відбувається перехід електронів з валентної зони у зону провідності.

Крім електропровідності і теплопровідності всі інші властивості металів і напівпровідників зумовлені наявністю делокалізованих валентних електронів.

### § 7.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ

Характерною властивістю металів є їхня здатність лише віддавати електрони й утворювати вільні позитивно заряджені йони. Для металів не характерне утворення сполук, в яких вони мають негативний ступінь окиснення. Метали здатні заміщувати Гідроген у кислотах і утворювати солі. Отже, метали можуть бути тільки відновниками.

Найактивніші метали мають малі значення потенціалів йонізації. Атоми активних металів мають великі радіуси і незначну кількість електронів на зовнішньому енергетичному рівні. За величиною потенціала йонізації можна порівняти активність металів у розрідженому газовому середовищі. На повітрі, й особливо у воді, активність металів об'єктивніше характеризується стандартним електродним потенціалом, який визначає, наскільки легко утворюються позитивно заряджені йони з нейтральних атомів за наявності води. *Стандартний потенціал* — це напруга, що виникає між металом і розчином його солі за активності йонів цього металу, що дорівнює одиниці. Величини стандартних потенціалів відносні. Здатність металів легко утворювати вільні

позитивно заряджені йони виявляється в реакціях взаємного витіснення металів або під час взаємодії деяких із них з кислотами-неокисниками.

В табл. 9 подано ряд електрохімічних потенціалів металів, в якому всі метали розміщені в порядку зростання величин їхніх стандартних потенціалів. Ряд електрохімічних потенціалів ґрунтується на кількісних значеннях стандартних потенціалів. Всі активні метали, які здатні витіснити Гідроген з кислот-неокисників, стоять у ряду електрохімічних потенціалів до водню. Благородні метали мають позитивні значення стандартних потенціалів і розміщуються за воднем. Зіставивши величини стандартних потенціалів, можна зробити висновок, який з металів витіснить інший метал із розчину його солі.

Положення металу в ряду електрохімічних потенціалів характеризує його здатність до окисно-відновних перетворень за стандартних умов. Чим ближче метал розміщений до початку ряду електрохімічних потенціалів, тим сильніші відновні властивості його атомів і тим слабкіші окиснювальні властивості його йонів у водному розчині.

#### § 7.4. КОРОЗИЯ МЕТАЛІВ

Хімічне руйнування металів під впливом навколишнього середовища називається *корозією* (від лат. *corrodere* — роз'їдати). Внаслідок корозії метал переходить в окиснений стан і втрачає характерні для нього механічні властивості. Корозія — це хімічний окисно-відновний процес.

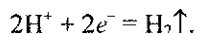
Розрізняють кілька видів корозії, головні з них *газова корозія*, яку викликають агресивні гази, і корозія в розчинах електrolітів (*електрохімічна*).

Якщо корозія відбувається в атмосфері сухого газу, то вона називається газовою, або просто хімічною. Так, у багатьох випадках на повітрі на поверхні активного металу утворюється оксидна плівка, яка за звичайної температури захищає метал від подальшої корозії.

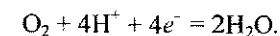
Корозія посилюється за наявності розчинника, зокрема води. Корозія в розчинах — це електрохімічна корозія. Електрохімічний вид корозії є найпоширенішим. Теорію електрохімічної корозії розробили російські вчені В. О. Кістяківський, В. Г. Акимов та інші. Згідно з цією теорією, найлегше руйнуються метали за наявності електrolітів та інертних домішок (карбідів, метали з вищими значеннями стандартних потенціалів). У цих випадках створюються умови для виникнення гальванічного елемента.

Внаслідок електрохімічної корозії активніша складова частина руйнується, перетворюючись на оксид, гідроксид або розчинний електrolіт, а на поверхні інертної домішки виділяється водень.

У воді є йони Гідрогену, здатні до відновлення:

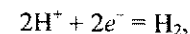


Крім того, у воді є також розчинений кисень, який теж здатний до відновлення:



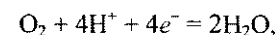
Отже, найважливішими окисниками, що спричинюють електрохімічну корозію, є розчинений кисень та йони Гідрогену.

Оскільки потенціал, що відповідає електродному процесу



в нейтральному середовищі дорівнює  $-0,41$  В, то йони Гідрогену, що містяться у воді або в нейтральному водному середовищі, можуть окиснювати тільки ті метали, значення потенціалів яких менші за  $-0,41$  В, тобто метали від початку ряду електрохімічних потенціалів до кадмію. Проте число металів, які здатні окиснюватися йонами Гідрогену в нейтральному середовищі, практично менша, оскільки на поверхні кадмію і подібних до нього металів є захисна оксидна плівка.

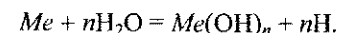
Розчинений у воді кисень здатний окиснювати ті метали, потенціал яких менший за  $0,8$  В, оскільки потенціал, що відповідає електродному процесу



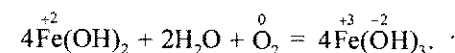
у нейтральному середовищі дорівнює (див. табл. 8)  $\varphi = 1,23 - 0,59 \text{ pH} = 1,23 - 0,59 \cdot 7 \approx 0,8$  В.

Отже, розчинений у воді кисень може окиснювати метали, розміщені від початку ряду електрохімічних потенціалів до срібла.

У розчинах корозія активних металів, у тім числі й заліза, за наявності менш активних відбувається інтенсивніше. Активний метал витісняє Гідроген із води. За наявності кисню цей процес прискорюється, оскільки кисень зв'язує атомарний водень



Окиснення Феруму відбувається від  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ :



Чисті метали стійкіші проти зовнішніх впливів, ніж сплави, оскільки чистий метал з водою взаємодіє погано. Частина водню, який виділяється, скупчується на поверхні металу і захищає його від подальшого руйнування.

Якщо метал містить домішки, то корозія його в розчинах електrolітів виникає як результат дії невеликих місцевих (локальних) гальванічних елементів (пар). У цьому випадку, як і в звичайному гальванічному елементі, водень накопичується на поверхні пасивних домішок, які ведуть себе як катод гальванічного елемента. Анодом гальванічного елемента стає активніший метал, який руйнується.

Так, у разі корозії алюмінію, що перебуває в контактi з ртуттю, анодом є алюміній, який віддає свої електрони ртуті. Ртуть стає катодом, на якому відбувається розрядження йонів Гідрогену. Якщо кисень не надходить до катода, то

він швидко поляризується, тобто його потенціал стає негативним за рахунок наявності адсорбованого водню. Поляризація може привести до зниження е. р. с. гальванічного елемента до нуля і як наслідок — до припинення корозії.

Іржавіння оцинкованого і лудженого заліза в місцях тріщин, дефектів відбувається по-різному. Як активніший метал в оцинкованому залізі руйнується цинк: він віддає електрони і переходить у гідроксид, а на поверхні заліза виділяється водень і захищає метал від подальшої корозії. Крім того, цинк може утворювати стійку захисну оксидну плівку, що захищає метал від руйнування.

У лудженому залізі залізо руйнується швидше (тут залізо є анодом), крім того, залізо за цих умов не утворює захисної плівки.

Електрохімічну корозію крім інертних домішок можуть викликати електричні струми сторонніх джерел (мандрівні струми). Мандрівний струм, потрапляючи в підземну металеву конструкцію, проходить по ній; та частина конструкції, в яку входить струм, відіграє роль катода, а протилежна частина конструкції зазнає корозії (вона анод).

Проблема захисту металів від корозії — одна з найважливіших проблем хімії. Адже щорічно близько 10 % виплавлених металів йде на поповнення втрат від корозії. Існує кілька методів боротьби з корозією. Одним із них є *захист поверхні* металу, яку вкривають лаками, олійними фарбами, мастилом, іншими металами, використовуючи для цього гальванотехніку.

Для боротьби з газовою корозією за високих температур до складу металу вводять алюміній, хром, берилій, магній або наносять на його поверхню шар алюмінію (*алітування*).

Методом боротьби з корозією є *обробка корозійного середовища*: видалення кисню з відповідних розчинів, застосування інгібіторів корозії. Інгібіторами можуть бути деякі органічні речовини (аміни, альдегіди тощо), які адсорбуючись на поверхні металу, захищають його від руйнування.

Досить часто користуються *електрохімічним захистом* металів — катодний захист з накладеним струмом і протекторний. У разі *катодного захисту* підводять постійний електричний струм до металевої конструкції так, щоб вона була катодом. Анодом вибирають металеву або графітову пластинку і вміщують у середовище, з яким металева конструкція перебуває в контакті. У разі катодного захисту металеву конструкцію сполучають з пластинкою активнішого металу (цинкові пластинки) так, щоб утворився гальванічний елемент. Деталь із менш активного металу виконуватиме роль катода і не руйнуватиметься.

Існують також *хімічні методи захисту* металів від корозії, за яких поверхні обробляються хімічними реактивами (пасивуються), що сприяють утворенню стійкої захисної плівки. Так, на пасивоване залізо не діють концентрована нітратна та сульфатна кислоти.

На поверхню металу наносять також захисні неметалічні покриття (*фосфатування*). Стальні деталі фосфатують сумішшю дигідрогенфосфатів феруму(II) та мангану  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  та  $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ .

## § 7.5. ПРИРОДНІ СПОЛУКИ МЕТАЛІВ. ДОБУВАННЯ МЕТАЛІВ

Більшість металів у земній корі перебуває у вигляді сполук з іншими елементами. У самородному стані трапляються тільки благородні метали, які характеризуються високими потенціалами йонізації (золото, платина, платинові метали, частково срібло, мідь і ртуть).

Мінерали або їх суміші, придатні для промислового добування металів, називаються *рудами*. Рудами є суміші благородного металу або його сполуки з різними силікатами. *Пустою породою* називаються домішки, що супроводжують метал або його сполуку в руді.

Найчастіше в земній корі трапляються малорозчинні у воді та стійкі проти окиснення мінерали.

Досить стійкими і малорозчинними є сульфідні багатьох металів. Іноді сульфідні трапляються разом з арсенідами (руди Co та Ni). Сульфідні руди, що містять цинк, свинець, срібло, мідь, бісмут з домішками рідкісних металів (германій, реній, індій), називаються *поліметалічними рудами*.

Сульфідів активних металів у земній корі не виявлено, оскільки вони нестійкі.

Лужноземельні метали і рідкісноземельні елементи в природі трапляються у вигляді не розчинних у воді карбонатів, фторидів, фосфатів. Кальцій, стронцій і барій входять до складу сульфатних мінералів, лужні метали — до складу подвійних силікатів. Для натрію і калію поширеними є хлоридні мінерали, які утворилися в результаті кристалізації розчинів під час висихання озер і морів.

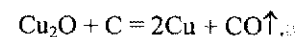
Добування металів з руд займається галузь промисловості — металургія.

Для збагачення руд застосовують методи магнітної та гравітаційної сепарації, пінної флотації. *Магнітну сепарацію* можна застосовувати лише тоді, коли потрібний компонент руди виявляє магнітні властивості, і руди, притягуючись до магніта, переносяться ним у збірник руди. Методом *гравітаційної сепарації* здійснюється відокремлення мінералу, який потрібно вилучити з руди, від домішок за допомогою важких розчинів, що мають проміжну густину (між густиною мінералу і домішок). Часточки легкого компонента спливають на поверхню.

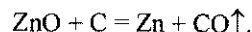
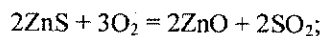
*Флотація* ґрунтується на різній змочуваності водою пустої породи і мінералу. Часточки компонента, який змочується водою, поглинаються, а часточки, що не змочуються, спливають на поверхню.

Для добування металу з його сполуки, що міститься у руді, потрібно його відновити.

Найважливішим методом добування металів із руд є *відновлення* їхніх оксидів вуглецем або оксидом карбону(II). Цим методом добувають чорні метали, бісмут, олово, свинець, цинк, мідь:



У разі переробки сульфідних руд спочатку сульфідні переводять в оксиди, які потім відновлюють вуглецем, наприклад:



Відновлення металів із руд вуглецем і оксидом карбону(II) відбувається за високих температур, тому цей метод добування металів належить до *пірометалургійних*.

Для металів, які не відновлюються вуглецем і оксидом карбону(II) (активні метали), застосовують сильніші відновники: водень, магній, алюміній, силіцій. Метод відновлення оксиду одного металу іншим металом називається *металотермією* (якщо відновником є алюміній — алюмотермією). Металотермічним методом виплавляють титан, цирконій, рідкісноземельні метали, уран, хром тощо. Відновлення хрому з його сполук алюмінієм — процес самочинний ( $\Delta G^0 = -523$  кДж):



Для добування металів застосовують також *гідрометалургійний* метод, тобто електроліз водних розчинів солей та витіснення металів з їхніх розчинів іншими металами. Гідрометалургійним методом добувають золото (витіснення його з ціанідних розчинів за допомогою цинку).

*Електропірометалургійним* методом добувають лужні, лужноземельні метали, алюміній, титан, торій, ніобій, тантал. Суть цього методу полягає в електролізі розплавлених солей. За цим методом добувають дуже активні метали, які не можна добути, використовуючи звичайні відновники.

## § 7.6. СПЛАВИ

У рідкому стані більшість металів розчиняється один в одному, утворюючи рідкий сплав. *Сплавами* називаються гомогенні суміші металів у розплавленому і затверділому станах. Затверділі сплави мають різну природу: вони можуть виявляти характер твердих розчинів, хімічних сполук, бути гетерогенними.

Щоб визначити природу сплаву, поверхню досліджують мікроскопічним методом, а також піддають його рентгеноструктурному аналізу. Проте найчастіше сплави досліджують, проводячи фізико-хімічний аналіз.

Про взаємодію між металами можна судити на підставі вимірювання питомої електропровідності систем (електропровідність окремих металів вища за електропровідність утворених ними інтерметалідів). Внаслідок взаємодії металів змінюється їхня твердість, магнітна сприйнятливість. Склад утвореного металіду можна визначити, не виділяючи його в чистому вигляді, якщо вивчати зміну однієї з названих властивостей.

Нині фізико-хімічний аналіз є основним методом вивчення природи різних сплавів. Розділ фізико-хімічного аналізу, що досліджує перетворення в системі за зміною температури її плавлення або тверднення залежно від складу, називається *термічним аналізом*. Діаграми температура плавлення — склад називаються *діаграмами стану*, або діаграмами плавлення системи. Термічний аналіз до вивчення сплавів вперше застосував у 1868 р. Д. К. Чернов, а в 1900 р. видатний російський вчений М. С. Курнаков розробив метод встановлення складу сполук у сплавах за допомогою термічного аналізу.

Для того щоб побудувати діаграму стану, досліджують експериментально криві охолодження. Розплавлений чистий метал поступово охолоджують, вимірюючи зміну температури сплаву з часом. На діаграмі температура — час дістають горизонтальну лінію, що відповідає температурі плавлення металу (затримка в охолодженні металу зумовлена виділенням прихованої теплоти кристалізації). Якщо до металу *A* додати метал *B*, то в разі поступового охолодження рідкого сплаву кристали металу *A* осідатимуть за нижчої температури, ніж коли б це був чистий метал. Якщо ж до чистого металу *B* додати метал *A*, спостерігатиметься аналогічна картина. Щоб побудувати діаграму стану для двохкомпонентної системи, виготовляють суміші двох чистих металів із різним їх кількісним складом, розплавляють їх і визначають температури початку кристалізації як зупинки на діаграмах температура — час (рис. 46).

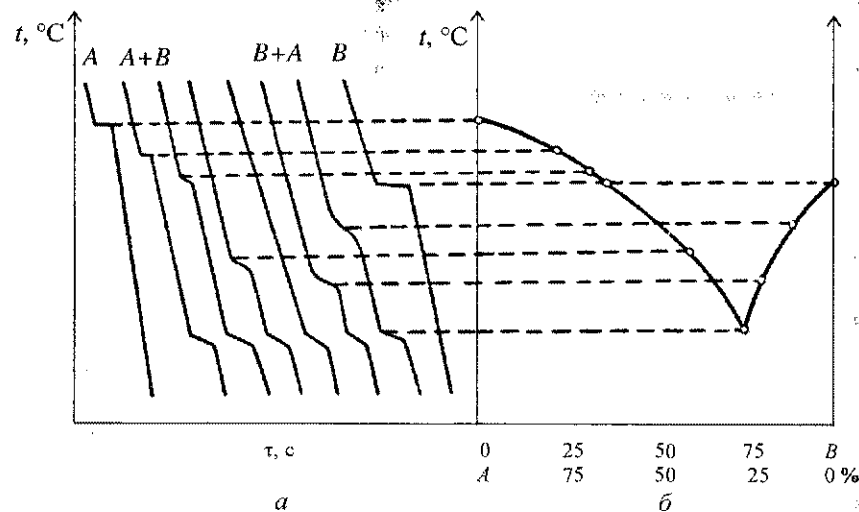


Рис. 46. Криві охолодження (а) та діаграма стану двохкомпонентної системи (б)

Діаграми плавлення мають різну форму залежно від характеру взаємодії компонентів суміші між собою.

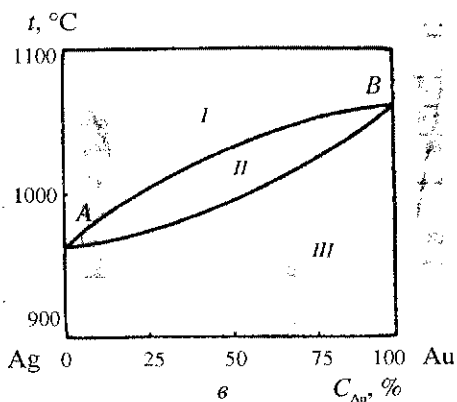
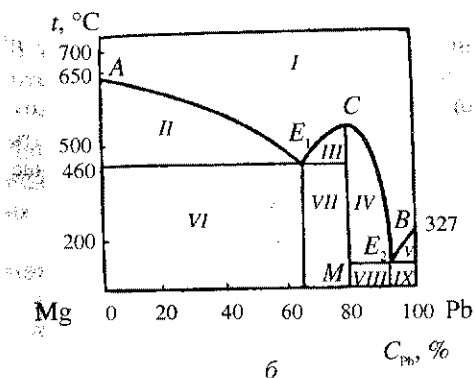
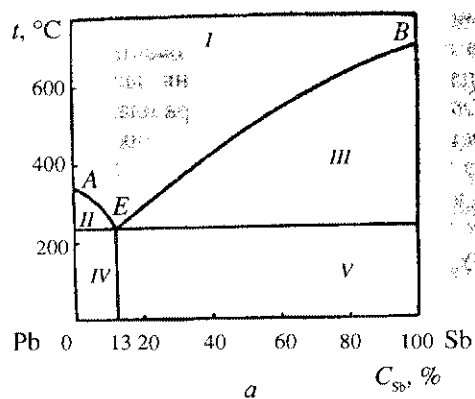


Рис. 47. Діаграми стану систем Pb — Sb (а), Mg — Pb (б) та Ag — Au (е)

Якщо два метали між собою не утворюють сполуку, а в твердому стані не утворюють розчин, то діаграма стану для такої системи має так звану *евтектичну точку*, яка вказує на існування сплаву з найнижчою температурою плавлення. Сплав, який має таку низьку температуру плавлення, у твердому стані є сумішшю дрібних кристалів і називається *евтектикою*. Прикладом діаграми стану системи свинець — стибій Pb — Sb (рис. 47, а). Температура плавлення чистого свинцю становить 327 °С (точка А), а температура плавлення чистого стибію — 631 °С (точка В). Крива АЕ відповідає температурі кристалізації свинцю з розплавів, в яких більше міститься свинцю, крива ВЕ — температурі кристалізації стибію з розплавів, в яких більше міститься стибію. В міру збільшення вмісту другого компонента температури кристалізації Pb і Sb знижуються. Точка Е відповідає умовам одночасної кристалізації обох металів. Склад суміші, що відповідає точці Е, називається *евтектичним складом*, а сплав — *евтектичним сплавом*, або *евтектикою*. Для системи Pb — Sb евтектичний сплав складається з 13 % Sb і 87 % Pb, він плавиться і кристалізується за температури 246 °С.

Ділянці I (див. рис. 47, а) відповідає розплав, ділянкам II і III — розплав з кристалами надлишкового компонента, ділянкам

IV і V — суміш евтектики з зернами свинцю (ділянка IV) або стибію (ділянка V).

У тих випадках, коли два метали внаслідок сплавлення утворюють одну або кілька сполук, діаграми плавлення мають складніший вигляд.

На рис. 47, б подано діаграму стану системи магній — свинець, що утворюють хімічну сполуку  $Mg_2Pb$ . На діаграмі є дві евтектичні точки  $E_1$  та  $E_2$ , які відповідають температурам 460 і 250 °С. Точка С на кривій  $AE_1CE_2B$  відповідає температурі плавлення хімічної сполуки  $Mg_2Pb$ , склад якої відображає точка М. Під час охолодження сплаву лінією  $AE_1$ , відображено виділення магнію, лінією  $E_2B$  — свинцю, а лінією  $E_1CE_2$  — сполуки  $Mg_2Pb$ . Тобто, якщо охолоджувати рідкий сплав, що містить, наприклад, 40 % свинцю і 60 % магнію, то з нього спочатку викристалізуються магній. В міру виділення кристалів магнію температура знижується, і коли вона досягне 460 °С, весь сплав, що залишився рідким, почне кристалізуватися за сталої температури, утворюючи евтектичну суміш кристалів магнію і хімічної сполуки  $Mg_2Pb$ .

Аналогічний результат спостерігатиметься під час охолодження рідкого сплаву, що містить, наприклад 75 % Pb. В цьому разі спочатку викристалізуються  $Mg_2Pb$  доти, доки температура не знизиться до 460 °С (евтектичної точки).

Виділення евтектики за температури 250 °С відбувається під час поступового охолодження сплаву, що містить понад 80 % Pb (див. рис. 47, б, крива  $CE_2B$ ).

Отже, діаграму стану Mg—Pb умовно можна розділити на дві діаграми: ліва частина кривої від точки А до точки С є кривою плавлення сплавів Mg і хімічної сполуки  $Mg_2Pb$  з евтектикою у точці  $E_1$ , а права — кривою плавлення сплавів Pb і тієї самої хімічної сполуки  $Mg_2Pb$  (від точки С до точки В) з евтектикою у точці  $E_2$ .

Ділянці I (див. рис. 47, б) відповідає рідкий сплав, ділянкам II—V — стан рівноваги рідкого сплаву і відповідних кристалів (II — кристали магнію, III і IV — кристали  $Mg_2Pb$ , V — кристали свинцю). Ділянкам VI—IX відповідають тверді сплави: Mg + евтектика  $E_1$  (VI),  $Mg_2Pb$  + евтектика  $E_1$  (VII),  $Mg_2Pb$  + евтектика  $E_2$  (VIII), Pb + евтектика  $E_2$  (IX).

Якщо метали під час сплавлення утворюють кілька хімічних сполук, то на кривій плавлення буде стільки максимумів, скільки хімічних сполук утворюють ці метали. Склад цих сполук визначається за точками максимумів.

Якщо два метали утворюють твердий розчин, діаграма стану має інший вигляд, ніж у розглянутих випадках (див. рис. 47, в). Із збільшенням у сплаві вмісту золота температура плавлення рівномірно підвищується (золото більш тугоплавкий метал). На цій діаграмі немає ні максимумів, ні евтектичних точок. Точки плавлення твердих розчинів не збігаються з точками їх

тверднення, тому на діаграмі є дві криві: крива плавлення і розміщена над нею крива тверднення. Ці криві перетинаються в точках плавлення чистих металів. Точки, що лежать на діаграмі в ділянках I і III, відповідають умовам існування рідкого сплаву і твердого розчину, точки ділянки II — умовам одночасного існування рідкого сплаву і твердого розчину.

Термічний аналіз дав змогу виявити велику кількість сполук одних металів з іншими (інтерметалідних сполук). Такі сполуки утворюють лужні, лужно-земельні метали з металами, що мають слабкі металічні властивості. Склад інтерметалідних сполук виражається формулами, в яких валентності металів не збігаються з валентностями цих металів у сполуках з неметалами. Наприклад, натрій з оловом утворює такі сполуки:  $\text{NaSn}_4$ ,  $\text{NaSn}_6$ ,  $\text{NaSn}_3$ ,  $\text{NaSn}_2$ ,  $\text{NaSn}$ ,  $\text{Na}_4\text{Sn}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{Sn}$ ,  $\text{Na}_4\text{Sn}$ .

Властивості сплавів відрізняються від властивостей компонентів сплаву. Температура плавлення сплаву, як правило, нижча за температуру плавлення найбільш легкоплавкого його компонента, а твердість вища, ніж твердість складових частин сплаву. Особливо сильно зростає твердість сплаву, якщо під час сплавляння утворюються хімічні сполуки металів. Високою твердістю характеризуються сплави, що містять тверді розчини. Низькі температури плавлення, висока твердість надають сплавам більшої цінності для сучасної техніки, ніж цінність металів, з яких їх виготовляють.

### Запитання для самоконтролю

1. Як змінюються металічні властивості елементів у періодах, групах і підгрупах? Як залежить активність металу від його положення в періодичній системі та значень потенціалів йонізації?
2. Що таке металіди? Якими методами можна визначити склад утвореного металіду?
3. Який спосіб захисту заліза від корозії надійніший: оцинкування чи лудження?

## Розділ 8

### ЕЛЕМЕНТИ ГОЛОВНОЇ ПІДГРУПИ І ГРУПИ (ЛУЖНІ МЕТАЛИ)

#### § 8.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

До головної підгрупи I групи елементів періодичної системи належать лужні метали: Літій Li, Натрій Na, Калій K, Рубідій Rb, Цезій Cs, Францій Fr.

У зовнішньому електронному шарі атомів лужних металів розміщується по одному електрону, у передостанньому електронному шарі атома Літійо

міститься два електрони, а у решти атомів лужних металів по вісім електронів. Тому атоми цих елементів легко віддають один електрон, тобто мають низьку енергію йонізації (табл. 16), яка зменшується в підгрупі зверху вниз. Послаблення зв'язку електрона з ядром (зниження енергії йонізації) зумовлено зростанням радіусів атомів і екрануванням позитивно зарядженого ядра електронами внутрішніх шарів. Тому лужні метали легко утворюють катіони  $\text{Me}^+$ , електронна оболонка яких відповідає оболонці інертних газів.

Всі лужні метали дуже сильні відновники, їхні стандартні електродні потенціали  $\phi^0$  мають великі від'ємні значення.

Таблиця 16. Деякі властивості елементів та простих речовин головної підгрупи I групи

Назва елемента	Хімічний символ	Будова зовнішнього електронного шару атома	Радіус атома, нм	Густина, г/см <sup>3</sup>	Енергія йонізації $E \rightarrow E^+$ , eV	Температура плавлення, °C	Температура кипіння, °C	Твердість (твердість алмазу прийнята за 10)	Стандартний електродний потенціал процесу $E^+ \rightarrow E$ , В
Літій	Li	2s <sup>1</sup>	0,155	0,53	5,39	179	1370	0,6	-3,05
Натрій	Na	3s <sup>1</sup>	0,189	0,97	5,14	98	883	0,4	-2,71
Калій	K	4s <sup>1</sup>	0,236	0,85	4,34	63	776	0,5	-2,92
Рубідій	Rb	5s <sup>1</sup>	0,248	1,5	4,18	38	705	0,3	-2,92
Цезій	Cs	6s <sup>1</sup>	0,268	1,9	3,89	28	690	0,2	-2,92
Францій	Fr	7s <sup>1</sup>	0,280	2,1-2,4	—	15-23	620	—	—

У ряду Li — Cs властивості простих і складних речовин змінюються зі збільшенням протонного числа елемента спочатку швидко, а потім повільніше. Зі збільшенням протонних чисел елементів радіуси їхніх атомів зростають, енергії йонізації зменшуються, а металічні властивості посилюються. Отже, найактивнішим з лужних металів є Францій.

Зв'язок у більшості сполук лужних металів близький до йонного. В цьому разі відхилення ефективного заряду від одиниці зменшується від Літійо до Цезію. У розплавленому стані сполуки лужних металів, як правило, йонізовані і здатні проводити електричний струм. Комплексоутворення для йонів лужних металів не характерне, оскільки їхні йони мають великі радіуси, малі заряди і не містять d-орбіталей у зовнішньому електронному шарі.

Пара лужних металів переважно складається з атомів, існує також невелика кількість молекул  $E_2$ , енергія дисоціації яких невелика (для  $\text{Li}_2$  вона дорівнює 105, для  $\text{Cs}_2$  — 42 кДж/моль). Мала енергія зв'язку в молекулі  $E_2$  зумовлена заповненням електронами тільки однієї зв'язуючої орбіталі, яка утворилась з s-орбіталей валентних електронів двох атомів.

## § 8.2. ЛУЖНІ МЕТАЛИ. ДОБУВАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

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 вважаються рідкісними елементами. Вміст Францію у природі мізерний.

Природні Натрій і Цезій моноізоотопні; Літій складається з двох стабільних нуклідів:  ${}^6\text{Li}$  (7,52 %) і  ${}^7\text{Li}$  (92,48 %); Калій — з трьох нуклідів:  ${}^{39}\text{K}$  (93,08 %),  ${}^{40}\text{K}$  (0,012 %) і  ${}^{41}\text{K}$  (6,908 %).  ${}^{40}\text{K}$  — радіоактивний, він перетворюється на Кальцій ( $\beta$ -розпад) та Аргон ( $K$ -захоплення). Рубідій складається з двох нуклідів:  ${}^{85}\text{Rb}$  (72,15 %) і  ${}^{87}\text{Rb}$  (27,85 %).  ${}^{87}\text{Rb}$  — радіоактивний. Францій не має стабільних ізоотопів; усі його ізотопи (їх дев'ять) радіоактивні.

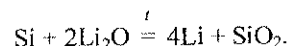
Лужні метали у вільному стані не трапляються. Вони існують у вигляді алюмосилікатів ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  — натрієвий польовий шпат,  $\text{K}_2\text{O} \times \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  — калієвий польовий шпат).

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 тощо. Іноді трапляються поклади кристалогідрату карбонату натрію (соди)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , бури  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , нітрату натрію, або натрієвої селітри  $\text{NaNO}_3$  та інших розчинних у воді сполук Натрію.

Калій входить до складу мінералів сильвіну KCl, сильвініту KCl · NaCl, карналіту KCl · MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, каїніту KCl · MgSO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O. Виявлено також мінерали літію: сподумен LiAl(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, літієва слюда (Li, K)F<sub>2</sub> · Al<sub>2</sub>(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, полуцит (Na, Cs)Al(SiO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O. До складу останнього мінералу входить Цезій.

Калій і Натрій — дуже важливі елементи для живої природи. В клітинах організмів людини і тварин хлорид натрію регулює і забезпечує певну величину осмотичного тиску. 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. Добова потреба людини в Калії, який надходить в організм з рослинною їжею, становить 2—3 г. Солі Калію необхідні рослинам, особливо технічним культурам.

Металічний літій добувають електролізом розплавленої суміші LiCl і KCl (або CaCl<sub>2</sub>). Крім того, літій можна добути і за такою реакцією:

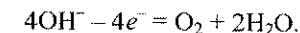


Відновником Li<sub>2</sub>O може бути й алюміній. Особливо чистий літій добувають електролізом евтектичної суміші LiCl—LiBr.

Основним методом добування металічного натрію є електроліз розплавів, що містять хлорид натрію. Щоб знизити температуру плавлення NaCl (801 °C), до нього добавляють KCl, NaF, CaCl<sub>2</sub> та інші солі. Це дає змогу вес-

ти електроліз за температури 580 °C. В процесі електролізу на катоді (залізо) виділяється натрій, а на аноді (графіт) — хлор, який також використовують.

Іноді натрій добувають з розплаву NaOH (температура плавлення 321 °C). В процесі електролізу NaOH на залізному катоді виділяється натрій, а на аноді відбувається розрядження гідроксильних груп OH<sup>-</sup>:

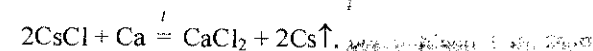


Перевагою цього методу є низька температура проведення процесу і можливість добути натрій високого ступеня чистоти, недоліком — висока вартість сировини.

Калій добувають кількома методами: витісненням калію з розплавів KOH або KCl натрієм за температури 800 °C; електролізом розплаву KCl—NaCl з добуванням сплаву K—Na і наступним розділенням цього сплаву перегонкою; відновленням хлориду калію під час нагрівання у вакуумі алюмінієм або силіцієм:



Технічні метали Rb і Cs добувають з хлоридів кальцієм методом відновлення у вакуумі за температури 700—800 °C:



Легколеткі Rb і Cs відганяються.

Рубідій і цезій високого ступеня чистоти можна добути розкладанням їхніх азидів (CsN<sub>3</sub>, RbN<sub>3</sub>).

Очищають лужні метали перегонкою. Літій, натрій і калій слід зберігати в герметичній залізній тарі, рубідій і цезій — у запаяних скляних ампулах. Невеликі кількості Li, Na, K у лабораторії зберігають під шаром гасу (Li у ньому плаває).

Лужні метали дуже м'які, легкоплавкі. Для літію, натрію, калію і рубідію характерний сріблясто-білий блиск, для цезію — золотистий. На повітрі лужні метали легко тьмяніють (Rb і Cs здатні самозайматися), реакція прискорюється під дією вологи. Лужні метали мають високі електро- і теплопровідність.

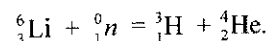
Робота з лужними металами потребує обережності, оскільки вони легко займаються, бурхливо реагують з водою та іншими речовинами.

Літій та його аналоги дуже легкі: найлегший — літій (густина 0,534 г/см<sup>3</sup>), найважчі — францій та цезій (густина їх наближається до 2 г/см<sup>3</sup>). Температури плавлення і кипіння рівномірно знижуються від літію до цезію.

Літій, натрій, калій, рубідій і цезій кристалізуються в кубічних об'ємно-центрованих ґратках.

Важливою особливістю літію є різке коливання значень поперечного перетину захоплення нейтронів для його ізоотопів.  ${}^7\text{Li}$  погано поглинає нейтрони, а

${}^6\text{Li}$  — добре, тому  ${}^6\text{Li}$  є промисловою сировиною для виробництва тритію за ядерною реакцією

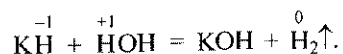


Лужні метали дуже сильні відновники. Вони легко віддають електрон із зовнішнього електронного шару й утворюють катіони  $\text{Me}^+$ .

Завдяки дуже високій активності лужні метали здатні реагувати з сухим воднем під час нагрівання з утворенням гідридів  $\text{MeH}$ . Гідриди лужних металів — це тверді речовини, що мають йонні кристалічні ґратки; аніоном є  $\text{H}^-$ , оскільки під час електролізу розплаву  $\text{LiH}$  водень виділяється на аноді.

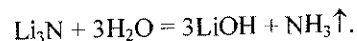
Термічна стійкість гідридів лужних металів зменшується від  $\text{LiH}$  до  $\text{CsH}$ .

Гідриди лужних металів — сильні відновники. З водою вони взаємодіють з виділенням водню:



Реакційна здатність сполук від  $\text{LiH}$  до  $\text{CsH}$  значно зростає.

Лужні метали взаємодіють з азотом під час нагрівання з утворенням нітридів  $\text{Me}_3\text{N}$ . Літій реагує з азотом навіть за кімнатної температури. Нітрид літію легко розкладається водою:

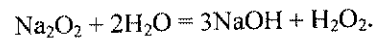


Рубідій і цезій у кисні здатні самозайматися, натрій і літій займаються лише під час нагрівання. Тільки літій утворює оксид  $\text{Li}_2\text{O}$ , а всі інші лужні метали — пероксиди або супероксиди. Так, натрій внаслідок взаємодії з киснем утворює пероксид  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , а  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{Cs}$  — супероксиди  $\text{EO}_2$ .

Оксиди натрію, калію, рубідію і цезію можна добути окисненням у разі нестачі кисню або під час взаємодії стехіометричних кількостей металу і пероксиду. Оксиди  $\text{Li}_2\text{O}$  і  $\text{Na}_2\text{O}$  — безбарвні,  $\text{K}_2\text{O}$  і  $\text{Rb}_2\text{O}$  — мають жовте забарвлення,  $\text{Cs}_2\text{O}$  — оранжеве.

Пероксиди і супероксиди лужних металів — сильні окисники.

Пероксиди можна розглядати як солі пероксиду гідрогену  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Під час розчинення у воді пероксиди повністю гідролізують, оскільки кислотні властивості  $\text{H}_2\text{O}_2$  виражені дуже слабо:



Пероксид гідрогену, що утворився, у лужному середовищі швидко розкладається на кисень і воду.

Із пероксидів лужних металів найважливішим є пероксид натрію  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , стійкий у разі нагрівання до  $500^\circ\text{C}$ .  $\text{Na}_2\text{O}_2$  застосовується для виготовлення мийних засобів, запалів, для окиснювального сплавляння, вибілювання тканин, регенерації повітря в закритих приміщеннях.

Під дією води на супероксиди утворюються  $\text{O}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

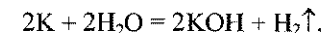


Окиснювальна здатність  $\text{MeO}_2$  дуже висока.

Оксиди лужних металів дуже енергійно взаємодіють з водою з утворенням лугів:



Ще енергійніше з водою реагують самі лужні метали, причому зі збільшенням протонного числа елемента інтенсивність взаємодії його з водою зростає ( $\text{Rb}$  і  $\text{Cs}$  реагують з водою з вибухом):



Лужні метали здатні витіснити водень не тільки з води, а й з розбавлених розчинів кислот і аміаку. З розчином аміаку під час нагрівання вони утворюють аміди  $\text{MeNH}_2$  і водень.

З лужних металів найширше застосовується натрій. Його використовують для добування пероксиду натрію, в органічному синтезі, у металургії як відновник у процесі виплавляння деяких рідкісних металів. Завдяки легкоплавкості (високий теплопровідності) і малій густині натрій використовується як теплоносії в ядерних реакторах і клапанах авіаційних двигунів.

Металічний калій також застосовують у металургії як відновник, як каталізатор у разі добування деяких синтетичних каучуків.

Рубідій і цезій застосовуються у виробництві фотоелементів.

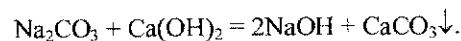
Лужні метали розчиняються у рідкому аміаку з утворенням розчинів синього кольору, що містять сольватовані електрони. Ці розчини характеризуються металічним блиском і високою електропровідністю. Стійкість їх зменшується зі збільшенням протонного числа елемента.

### § 8.3. ГІДРОКСИДИ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

Оксиди лужних металів активно взаємодіють з водою з утворенням гідроксидів — безбарвних кристалічних речовин, які мають порівняно невисокі температури плавлення (температура плавлення  $\text{LiOH}$   $473^\circ\text{C}$ ,  $\text{CsOH}$   $346^\circ\text{C}$ ) і дуже добре розчиняються у воді. Розчинні у воді гідроксиди  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  тощо називають *лугами*, тому метали  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{Rb}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Cs}$ , під час взаємодії яких з водою утворюються водень і луги, називаються *лужними металами*.

Гідроксиди лужних металів, особливо літію, натрію і калію, дуже важливі сполуки; технічні назви  $\text{NaOH}$  і  $\text{KOH}$  — відповідно їдкий натр та їдке калі.  $\text{NaOH}$  і  $\text{KOH}$  добувають у великих кількостях електролізом водних розчинів хлоридів калію і натрію. Найбільше практичне значення має їдкий натр, його світове виробництво досягає мільйонів тонн на рік. Гідроксид натрію можна добути, діючи на карбонат натрію (соду) вапняною водою:





Гідроксиди лужних металів розчиняються у воді з виділенням великої кількості теплоти, що свідчить про утворення гідратів. Розчини  $\text{MeOH}$  у воді дуже агресивні відносно різних речовин, тому їх називають *іджими лугами*. Гідроксиди натрію і калію застосовують у миловарній промисловості, у виробництві фарб, для добування целюлози.

Гідроксиди лужних металів дуже гігроскопічні. Під час нагрівання цих сполук лише  $\text{LiOH}$  відщеплює воду і перетворюється на оксид. Цим, а також утворенням оксиду  $\text{Li}_2\text{O}$  у разі згоряння літій відрізняється від своїх аналогів. Всі інші гідроксиди лужних металів витримують нагрівання до температури понад  $1000^\circ\text{C}$ .

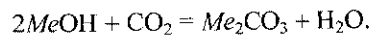
## § 8.4. СОЛІ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ

Важливими солями лужних металів є нітрати, галогеніди, сульфати, карбонати. Всі вони розчинні у воді. Кристалізуючись, утворюють кристалогідрати, отже, вони гігроскопічні. Солі літію найбільш гігроскопічні, а солі цезію — найменш гігроскопічні.

Утворення кислих солей — характерна особливість лужних металів. Здатність до утворення кислих солей і їхня термостійкість зростає в ряду  $\text{Li} — \text{Cs}$ .

Із солей лужних металів найбільше практичне значення мають: карбонат натрію, або кальцинована сода,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , гідрогенкарбонат натрію, або питна сода,  $\text{NaHCO}_3$  та кристалогідрат  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ .

З усіх гідрогенкарбонатів лужних металів найгірше розчиняється питна сода, з карбонатів — карбонат літію  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . Карбонати лужних металів, за винятком карбонату натрію, добувають під дією вуглекислого газу на відповідні луги:



Кальцинована сода широко використовується у миловарній, скляній, текстильній, паперовій, металургійній промисловості.

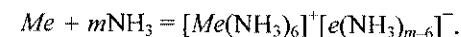
Велике значення у промисловості мають деякі галогеніди, зокрема хлорид натрію, який є сировиною для добування кальцинованої соди, хлоридної кислоти, харчовим продуктом. Хлорид калію — цінне мінеральне добриво.

Літій істотно відрізняється від інших елементів своєї підгрупи. За деякими властивостями Літій більше подібний до Магнію, ніж до своїх аналогів. Йонний радіус  $\text{Li}^+$  майже однаковий з радіусом  $\text{Mg}^{2+}$ . Цим і визначається деяка подібність властивостей цих двох металів. Так, подібно до аналогічних солей магнію мало розчинними у воді є  $\text{LiF}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Гідроксид літію розчиняється у воді менше, ніж гідроксиди інших лужних металів. Подібно до магнію і на відміну від решти лужних металів літій реагує з азотом з

утворенням нітриду  $\text{Li}_3\text{N}$ . Він досить легко утворює з вуглецем ацетиленід  $\text{Li}_2\text{C}_2$ , а з силіцієм — силіцид  $\text{Li}_4\text{Si}$ .

Малий радіус йона  $\text{Li}^+$  зумовлює можливість координації лігандів навколо цього йона, утворення подвійних солей, різних сольватів, велику розчинність деяких солей літію на відміну від солей інших лужних металів у багатьох органічних розчинниках.

Для лужних металів, порівняно з іншими металами, найменш характерна роль комплексоутворювачів, особливо для цезію. Йони Літій і Натрію утворюють стійкіші комплекси з аміаком, амінами, етерами. Тому їх розчини зберігаються краще, ніж розчини цезію або рубідію. Отже, можна вважати, що розчинення лужних металів, наприклад у розчині аміаку, супроводжується утворенням сольватоконплексів за участю як катіона металу, так і електрона:



Металічний блиск, електропровідність аміачних розчинів лужних металів зумовлені наявністю сольватованих електронів.

Якщо внести в полум'я пальника сіль лужного металу, воно набуде забарвлення, характерного для даного металу: літій забарвлює полум'я в кармінно-червоний колір, натрій — у жовтий, калій — у фіолетовий. За забарвленням полум'я можна виявляти ці елементи.

### Запитання для самоконтролю

1. Яку роль відіграють йони Калію і Натрію у фізіологічних і біологічних процесах?
2. Підтвердіть відповідними рівняннями реакцій, що лужні метали є найактивнішими.
3. Які продукти гідролізу пероксиду натрію належать до надзвичайно нестійких?
4. Назвіть і схарактеризуйте методи промислового добування іджого натру та іджого калі.

## Розділ 9

### ЕЛЕМЕНТИ ГОЛОВНОЇ ПІДГРУПИ II ГРУПИ

#### § 9.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ГОЛОВНОЇ ПІДГРУПИ II ГРУПИ

До головної підгрупи II групи елементів періодичної системи належать Берилій  $\text{Be}$ , Магній  $\text{Mg}$ , Кальцій  $\text{Ca}$ , Стронцій  $\text{Sr}$ , Барій  $\text{Ba}$  і Радій  $\text{Ra}$ .

У зовнішньому електронному шарі атомів елементів цієї підгрупи розміщується по два валентних  $s$ -електрони, отже, ці елементи є металами.

За енергіями йонізації атомів головної та побічної підгруп елементів II групи можна зробити висновок, що метали головної підгрупи активніші. Це зумовлено відмінністю електронних конфігурацій атомів цих елементів.

Всі елементи головної підгрупи II групи крім Берилію мають яскраво виявлені металічні властивості. Метали головної підгрупи легко віддають свої зовнішні валентні електрони і перетворюються на катіони  $E^{2+}$ . Перші два елементи підгрупи — Берилій і Магній — відрізняються від інших своїх аналогів.

Берилій за властивостями подібний до Алюмінію («діагональна подібність»), Магній дещо подібний до Літію, а Кальцій, Стронцій, Барій і Радій дуже подібні між собою (їх виділяють в окрему підгрупу лужноземельних металів).

Будову зовнішніх електронних шарів атомів елементів головної підгрупи II групи можна подати формулою  $ns^2$ . Оскільки заряд ядра атомів цих елементів на одиницю більший, ніж у лужних металів тих самих періодів, зовнішні електрони сильніше притягуються до ядра, що зумовлює більші значення енергій йонізації атомів і меншу хімічну активність Берилію та його аналогів порівняно з лужними металами. Друга причина їх меншої хімічної активності — вища міцність їхніх кристалічних ґраток.

Частка ковалентного зв'язку в сполуках елементів головної підгрупи II групи значно більша, ніж у сполуках лужних металів. Максимальна вона в галогенідах берилію, які за своїми властивостями є проміжними між сполуками металів і неметалів.

У газоподібному стані Be та його аналоги одноатомні (у молекулах  $E_2$  на зв'язуючих і розпушуючих орбіталах перебувають однакові кількості валентних електронів).

Таблиця 17. Деякі властивості елементів та простих речовин головної підгрупи II групи

Назва елемента	Хімічний символ	Будова зовнішнього електронного шару атома	Радіус атома, нм	Енергія йонізації $E \rightarrow E^+$ , еВ	Густина, г/см <sup>3</sup>	Температура плавлення, °С	Температура кипіння, °С	Стандартний електродний потенціал процесу $E^{2+} \rightarrow E$ , В
Берилій	Be	$2s^2$	0,113	9,32	1,85	1285	2970	-1,84
Магній	Mg	$3s^2$	0,160	7,65	1,74	651	1107	-2,36
Кальцій	Ca	$4s^2$	0,197	6,11	1,54	850	1480	-2,87
Стронцій	Sr	$5s^2$	0,215	5,69	2,63	770	1380	-2,88
Барій	Ba	$6s^2$	0,221	5,21	3,76	710	1640	-2,90
Радій	Ra	$7s^2$	0,235	5,28	5	960	1140	-2,90

Істотна відмінність властивостей Берилію від властивостей інших елементів головної підгрупи II групи пояснюється малим радіусом його атома, великим значенням потенціалу йонізації  $Z/r$  ( $Z$  — заряд йона,  $r$  — радіус йона), а також наявністю в йоні  $Be^{2+}$  лише однієї (Гелієвої) електронної

оболонки. Значна поляризаційна дія  $Be^{2+}$  на аніон призводить до того, що в сполуках Берилію виникає значна частка ковалентного зв'язку.

У табл. 17 наведено деякі властивості металів головної підгрупи II групи. Радіуси атомів із збільшенням протонного числа елементів зростають, енергії йонізації зменшуються, отже, хімічна активність металів посилюється зверху вниз.

## § 9.2. ПОШИРЕННЯ У ПРИРОДІ. ДОБУВАННЯ ПРОСТИХ РЕЧОВИН

Вміст елементів цієї підгрупи у земній корі становить: Be —  $6 \cdot 10^{-4}$ , Mg — 2,4, Ca — 2,96, Sr —  $4 \cdot 10^{-2}$ , Ba —  $5 \cdot 10^{-2}$ , Ra —  $10^{-10}$  %.

Найпоширенішими елементами є Кальцій і Магній, Берилій належить до рідкісних елементів, Радій в мізерних кількостях входить до складу уранових і торієвих руд.

У вільному стані метали головної підгрупи II групи не трапляються. Берилій існує у вигляді мінералу берилу  $3BeO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$ . Відомо кілька алотропних модифікацій берилу. Прозорі його зразки, забарвлені домішками в різні кольори, є коштовними каменями (аквамарини). Домішки  $Cr^{3+}$  забарвлюють берил у зелений колір, це смарагд — найдорожчий коштовний камінь.

Берилій входить також до складу мінералів фенакіту  $Be_2SiO_4$  та хризоберилу  $Be(AlO_2)_2$ . Прозорі кристали останнього мінералу називаються олександритом. До найбільш поширених мінералів Стронцію і Барію належать целестин  $SrSO_4$ , стронціаніт  $SrCO_3$ , барит  $BaSO_4$ , вітерит  $BaCO_3$ .

Mg і Ca — найпоширеніші метали цієї підгрупи. Під час випарювання морської води Магній осідає у вигляді гіркої солі  $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ , кізериту  $MgSO_4 \cdot H_2O$ , шеніту  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ , каїніту  $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$ , бішофіту  $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ , карналіту  $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$ . Досить поширеними мінералами є магнезит  $MgCO_3$ , доломіт  $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ , азбест  $Mg_3Ca(SiO_3)_4$ , полігаліт  $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , тахгідрит  $CaCl_2 \cdot 2MgCl_2 \cdot 12H_2O$ .

У природі Магній перебуває у вигляді трьох стабільних нуклідів:  $^{24}Mg$  (78,6 %),  $^{25}Mg$  (10,11 %),  $^{26}Mg$  (11,29 %). Добуто також три штучних ізотопи Магнію.

Найважливішими з кальцієвих мінералів є: вапняк, арагоніт, мрамур, крейда, склад яких відповідає одній формулі  $CaCO_3$ , гіпс  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , ангідрит  $CaSO_4$ , апатит, фосфорит, флюорит.

Магній і Кальцій — важливі елементи живої природи. Магній входить до складу хлорофілу (близько 2 % Mg).

Кальцій — необхідний елемент для підтримання 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.

Добова потреба людини в Кальції становить 0,7 г. Як йони Берилію, так і сам метал дуже отруйні (викликають тяжке захворювання — бериліоз).

Стронцій за властивостями дуже подібний до Кальцію і, потрапляючи в організм, починає виконувати функції йонів Кальцію. Особливо небезпечний радіоактивний Стронцій-90, який зумовлює розкладання кровотворних органів або появу злоякісних пухлин у кістках. Отруйними є також йони Барію.

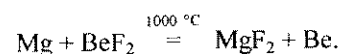
Природний Стронцій складається з чотирьох нуклідів, серед яких  $^{88}\text{Sr}$  найпоширеніший. У хімічному відношенні Стронцій-90 не відрізняється від природних нерадіоактивних ізотопів.

Кальцій існує у природі у вигляді шести стабільних ізотопів, серед яких нуклід  $^{40}\text{Ca}$  (96,97 %) найпоширеніший. Для Барію відомо сім ізотопів, найпоширеніший нуклід Барій-138 (71,66 %). Природний Радій складається з восьми радіоактивних ізотопів.

Всі метали головної підгрупи II групи добувають переважно електролізом їхніх розплавлених солей.

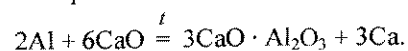
Металічний берилій добувають електролізом розплаву хлориду берилію у суміші з хлоридом натрію ( $\text{NaCl}$  знижує температуру, за якої ведуть електроліз, до  $350^\circ\text{C}$ ).

Його можна добути також магнійтермічним відновленням фториду берилію:



Магній добувають електролізом розплавів хлориду магнію або зневодненого карналіту (використовують сталеві катоди і графітові аноди).

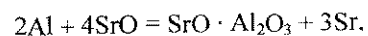
Електролізом розплавленого хлориду кальцію у суміші з хлоридом калію або фторидом кальцію добувають металічний кальцій. Іншим методом добування кальцію є алюмінотермічний:



Електролітичний метод добування барію складніший, ніж його аналогів. Металічний барій добувають відновленням його оксиду алюмінієм або силіцієм за температури  $1200^\circ\text{C}$ :



Алюмінотермічний метод застосовують також для добування стронцію і барію:



### § 9.3. ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕМЕНТІВ ГОЛОВНОЇ ПІДГРУПИ II ГРУПИ

Всі метали головної підгрупи II групи мають сріблястий блиск, проте блискучими залишаються на повітрі тільки Be і Mg, а лужноземельні метали

швидко вкриваються плівкою оксидів та нітридів, яка не має захисних властивостей (на відміну від оксидної плівки на поверхні Be і Mg).

Температура плавлення і твердість металів цієї підгрупи значно вищі, ніж лужних металів. Берилій має таку саму твердість, як сталь, але крихкий; барій за твердістю близький до свинцю, його можна різати ножом. Всі інші метали цієї підгрупи досить м'які.

Будова кристалічних ґраток Берилію та Магнію гексагональна щільна, кальцію — крім гексагональної, буває ще гранецентрована кубічна, стронцію — тільки гранецентрована кубічна. Барій і Радій кристалізуються в об'ємноцентрованих кристалічних ґратках. Оскільки метали цієї підгрупи мають різну структуру кристалів, фізичні властивості їх від берилію до радію змінюються неоднаково.

Найбільша подібність фізичних властивостей простежується для лужноземельних металів. Вони здатні розчинятися в рідкому аміаку з утворенням електропровідних розчинів. Після випаровування цих розчинів виділяються кристалічні речовини  $\text{Me}(\text{NH}_3)_6$ .

Згідно з електронною будовою, метали головної підгрупи II групи у сполуках виявляють ступінь окиснення +2.

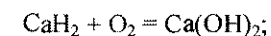
За величинами енергій йонізації (див. табл. 17) можна зробити висновок, що активність металів зростає зі збільшенням протонного числа елементів, тобто від Берилію до Радію.

Найважче йонізується і збуджується атом Берилію. Енергія переведення його атома із  $s^2$ -стану у збуджений  $s^1p^1$ -стан досить велика ( $260 \text{ кДж/моль}$ ).

Кальцій, стронцій, барій та радій окиснюються киснем повітря, перетворюючись на білі землясті порошки оксидів, які під час розчинення у воді дають луги (звідси назва — лужноземельні). Тому лужноземельні метали доцільно зберігати під шаром органічних інертних рідин.

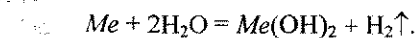
Всі метали головної підгрупи II групи, як дуже активні, безпосередньо сполучаються з різними неметалами (киснем, сіркою, галогенами, вуглецем, силіцієм, а деякі і з воднем).

Кальцій, стронцій та барій під час нагрівання легко реагують з воднем з утворенням гідридів  $\text{MeH}_2$ . Це кристалічні речовини, які здатні реагувати з водою й окиснюватися киснем:



Магній здатний утворювати гідрид  $\text{MgH}_2$  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:



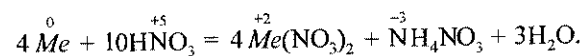
Проте поверхня берилію вкрита дуже стійкою оксидною плівкою, що не реагує з водою навіть за температури червоного жару. Магній стійкий проти дії холодної води, але енергійно взаємодіє з киплячою водою. Кальцій, стронцій і барій реагують з водою майже з такою самою швидкістю, як і літій.

Спорідненість до Оксигену у Берилію та його аналогів дуже велика: величини  $\Delta G_f^0$  оксидів цих елементів негативні, їх абсолютні значення більші, ніж 500 кДж/моль. Магній у вигляді порошку або стрічки горить на повітрі сліпучим полум'ям.

Метали головної підгрупи II групи легко розчиняються у розбавлених розчинах кислот-неокисників з виділенням водню:



Під час взаємодії з розбавленим розчином  $\text{HNO}_3$  серед продуктів відновлення нітратної кислоти переважає нітрат амонію, тобто всі ці метали активні відновники:

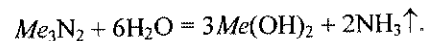


Берилій здатний взаємодіяти також з лугами, чим і відрізняється від своїх аналогів:

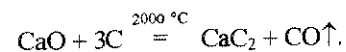


Під час нагрівання берилію, магнію і лужноземельних металів з галогенами утворюються галогеніди  $\text{MeF}_2$  — кристалічні речовини ( $\text{BeF}_2$  існує також у вигляді склоподібної маси), більшість із них добре розчиняється у воді з утворенням кристалогідратів.

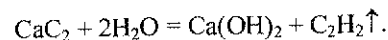
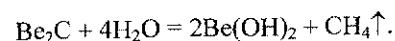
Розглянуті метали реагують з азотом майже так само енергійно, як і з киснем (для  $\text{MgO}$   $\Delta G_f^0 = -569$ , для  $\text{Mg}_3\text{N}_2$   $\Delta G_f^0 = -401$  кДж/моль). Нітриди  $\text{Me}_3\text{N}_2$  — це тугоплавкі речовини, які сильно гідролізують:



Карбіди берилію та його аналогів добувають у процесі взаємодії  $\text{MeO}$  з вуглецем за високої температури, наприклад:



Карбіди піддаються гідролізу:



Метали головної підгрупи II групи здатні утворювати карбіди різних складу і будови:  $\text{Be}_2\text{C}$ ,  $\text{Mg}_2\text{C}_3$ ,  $\text{BeC}_2$ ,  $\text{MgC}_2$ ,  $\text{CaC}_2$ ,  $\text{SrC}_2$ ,  $\text{BaC}_2$ .

Карбід кальцію є похідним ацетилену, він має широке практичне застосування. Кристалічні ґратки  $\text{CaC}_2$  аналогічні ґраткам  $\text{NaCl}$ .

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.

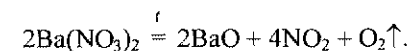
Практично важливим металом є магній. Великі кількості магнію використовують для добування інших металів (титану, урану, рідкісноземельних елементів). Основна ж кількість металічного магнію використовується для добування сплавів, які крім  $\text{Mg}$  містять  $\text{Al}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Zn}$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

Магній використовується також як модифікатор чавуну, в органічному синтезі.

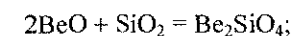
Кальцій застосовується у металотермії, зокрема у виробництві урану та торію, для добування сплавів із свинцем, з яких виготовляють підшипники. Металічний барій використовують під час металотермічного добування лантаноїдів та актиноїдів.

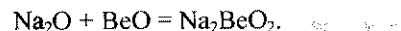
## § 9.4. ОКСИДИ ТА ГІДРОКСИДИ ЕЛЕМЕНТІВ ГОЛОВНОЇ ПІДГРУПИ II ГРУПИ

У промисловості і в лабораторії оксиди металів головної підгрупи II групи добувають не з самих металів, а термічним розкладанням відповідних карбонатів або гідроксидів.  $\text{BaO}$  зручно добувати нагріванням нітрату барію:

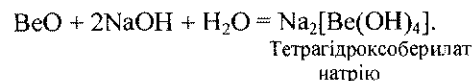
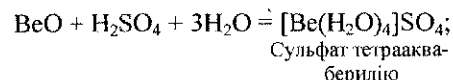


Оксиди  $\text{MeO}$  — тверді, тугоплавкі сполуки. Всі вони, за винятком  $\text{BeO}$ , що має тетраедричну будову, мають йонні кристалічні ґратки типу  $\text{NaCl}$ . Їхня хімічна активність зростає від  $\text{BeO}$  до  $\text{BaO}$ . За кімнатної температури  $\text{BeO}$  не взаємодіє з водою, кислотами, лугами,  $\text{MgO}$  легко реагує з кислотами (з водою повільно),  $\text{CaO}$  і  $\text{BaO}$  енергійно взаємодіють не тільки з кислотами, а й з водою.  $\text{BeO}$  на відміну від інших оксидів металів цієї підгрупи — амфотерний оксид. Під час сплавлення він взаємодіє як з основними, так і з кислотними оксидами:





У разі нагрівання BeO здатний взаємодіяти з кислотами і лугами:

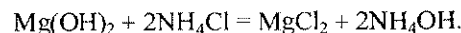


Під час кристалізації сполук Берилію з водних розчинів аквакомплекс переходять у кристалогідрати з чотирма молекулами води:  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{BeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Be}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

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  $\text{Me}(\text{OH})_2$ , в той час як амфотерний гідроксид берилію  $\text{Be}(\text{OH})_2$  добувають непрямим способом. Гідроксид магнію розчиняється у розчині  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , внаслідок чого відбувається реакція



Перебіг цього процесу зліва направо зумовлений тим, що  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  сильніша основа, ніж  $\text{NH}_4\text{OH}$ , дисоціацію якого послаблює наявність  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Тому металічний магній бурхливо реагує з водою за наявності  $\text{NH}_4\text{Cl}$  з виділенням водню ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  розчиняє захисну плівку  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  на поверхні металу).

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) застосовується як дешева розчинна основа.

Крім оксидів метали головної підгрупи II групи можуть утворювати й пероксиди. Найлегше утворюють пероксиди найактивніші метали.

У разі нагрівання BaO до 600 °С за наявності кисню утворюється пероксид барію:



Стійкість  $\text{MeO}_2$  зменшується від BaO<sub>2</sub> до MgO<sub>2</sub> (BeO<sub>2</sub> не добуто).

Як свідчать властивості елементів головної підгрупи II групи, Берилій і Магній мають ряд особливостей, які відрізняють їх від інших елементів підгрупи. У сполуках Берилію є значна частка ковалентного зв'язку. Це виявляється і в порівняно невеликій електропровідності їхніх розплавів, у процесах гідролізу солей за катіоном, у розчинності деяких сполук Берилію в органічних розчинниках. У кристалах, розчинах, комплексах атом Be, перебуваючи у стані  $sp^3$ -гібридації, має координаційне число 4.

Гідроксид берилію (як і BeO) амфотерний. Берилій дещо здатний до комплексоутворення.

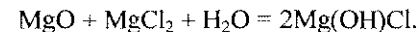
За хімічною природою всі бінарні сполуки берилію амфотерні.

Магній, як уже зазначалось, виявляє деяку подібність до Літію. Для Mg і Li характерні нестабільність пероксидів, легкість добування нітридів, утворення кристалогідратів добре розчинних солей. Катіони  $\text{Li}^+$  і  $\text{Mg}^{2+}$  однаково поведуть себе в деяких аналітичних реакціях.

## § 9.5. СОЛІ ЕЛЕМЕНТІВ ГОЛОВНОЇ ПІДГРУПИ II ГРУПИ

Більшість нітратів, хлоридів, бромідів, йодидів, ацетатів, перхлоратів металів головної підгрупи II групи розчинні у воді. До малорозчинних належать сульфати (за винятком  $\text{BeSO}_4$  і  $\text{MgSO}_4$ ), карбонати, оксалати, фосфати, арсенати, фториди (за винятком  $\text{BeF}_2$ ). Із зростанням протонного числа елементів розчинність їхніх солей і здатність до утворення кристалогідратів знижується, як і взагалі здатність до утворення комплексів із збільшенням радіусів йонів зменшується. І справді,  $\text{BaCl}_2$  і  $\text{RaCl}_2$  кристалізуються з двома молекулами води, а  $\text{CaCl}_2$  і  $\text{MgCl}_2$  утворюють кристалогідрат  $\text{MeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .  $\text{CaCl}_2$  використовується як осушник завдяки високій здатності до приєднання води.

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



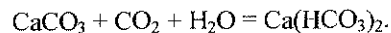
Магнезіальний цемент — в'язучий матеріал, використовується для виготовлення точильних каменів, млинових жорен.

Розчинність сульфатів від берилію до радію помітно знижується саме через послаблення гідратації катіонів. Сульфати барію і радію осідають з розчину без молекул води, сульфат кальцію кристалізується з двома молекулами води  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , сульфат магнію  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , а сульфат берилію — з чотирма і шістьма —  $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  і  $\text{BeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Отже, добре розчинними у воді є сульфати берилію і магнію.

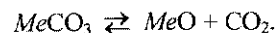
$\text{BaSO}_4$  утворюється у вигляді дрібнокристалічного білого осаду під дією на розчинні солі барію сульфат-іонів; під назвою бланфікс використовується як біла фарба, в медицині.

Карбонати металів цієї підгрупи можна добути взаємодією  $\text{CO}_2$  з гідроксидами або за реакцією обміну між розчинними солями і карбонатами лужних металів. Карбонати берилію і магнію легко гідролізують з утворенням основних карбонатів:  $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Основні карбонати берилію мають змінний склад, середні карбонати магнію і берилію можна добути лише в разі надлишку  $\text{CO}_2$ .

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



Карбонати елементів підгрупи берилію погано розчиняються у воді, розчинність їх, як і сульфатів, зменшується зі збільшенням протонних чисел їхніх атомів. Карбонати елементів головної підгрупи II групи менш стійкі, ніж карбонати лужних металів, через відмінність зарядів і радіусів катіонів. Термічна стійкість карбонатів від  $\text{BeCO}_3$  до  $\text{BaCO}_3$  зростає. Під час нагрівання карбонати розкладаються:



Температура розкладання карбонатів магнію, кальцію, стронцію і барію дорівнює відповідно 350, 825, 1350 і 1450 °C.

Практично найважливішим і найпоширенішим є карбонат кальцію. Це, наприклад, мармур — цінний будівельний матеріал. Прозорий вапняковий, або ісландський, шпат використовується під час виготовлення оптичних приладів, крейда — у скляній промисловості. Великі кількості вапняку застосовуються в цементній промисловості. Термічним розкладанням вапняку добувають негашене вапно і вуглекислий газ.

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

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

## § 9.6. ТВЕРДІСТЬ ВОДИ ТА МЕТОДИ ЇЇ УСУНЕННЯ

Вмістом у природній воді йонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  зумовлена її твердість. У твердій воді не піниться мило (мило — натрієва сіль вищих карбонових кислот, наприклад стеаратної, пальмітатної 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 називається її 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:

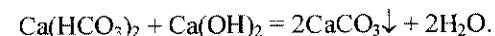


Постійна твердість води зумовлена наявністю у воді солей сильних кислот — сульфатів і хлоридів магнію і кальцію; кип'ятінням постійну твердість води усунути неможливо.

Твердість води прийнято виражати числом міліеквівалентів (мекв) йонів  $\text{Mg}^{2+}$  і  $\text{Ca}^{2+}$ , що містяться в 1 л води (1 мекв = 20,04 мг/л  $\text{Ca}^{2+}$  або 12,16 мг/л  $\text{Mg}^{2+}$ ).

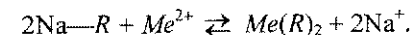
Воду, що містить менш ніж 4 мекв/л йонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ , називають м'якою, від 4 до 8 — середньою, понад 8 — твердою.

Існує кілька способів зм'якшення води. Тимчасову твердість усувають кип'ятінням. Якщо ж вода містить багато гідрогенкарбонатів, то її зм'якшують додаванням ванна, яке переводить кислі солі у середні:



Якщо твердість зумовлена наявністю сульфатів і хлоридів кальцію, магнію, то до води додають соду або  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . У цьому разі осаджуються всі солі магнію і кальцію у вигляді  $\text{CaCO}_3$  і  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Замість соди для зм'якшення води іноді використовують ортофосфат натрію або поліметафосфат натрію. Ортофосфат осаджує йони  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ , поліметафосфат утворює з ними розчинні комплексні сполуки, які не дають накипу і не послаблюють мийну дію мила.

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



Оскільки ця реакція оборотна, то катіоніт легко піддається регенерації. Для цього крізь катіоніт достатньо пропустити концентрований розчин  $\text{NaCl}$ , і його знову можна буде використовувати.

Іноді воду потрібно очищати не тільки від йонів  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ , а й від інших йонів. У цьому разі ефективнішим є застосування органічних йонітів спочатку в  $\text{H}^+$ -формі, а потім в  $\text{OH}^-$ -формі (H-катіоніти та OH-аніоніти). Під час про-

ходження води крізь Н-катионіти 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  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  переходять у розчин, а катионіт знову насичується йонами  $\text{H}^+$ . Для регенерації аніоніту його слід обробити розчином лугу; у цьому разі увібрані аніони будуть витіснятися у розчин, а аніоніт насичуватиметься йонами  $\text{OH}^-$ .

Найм'якша вода у природі — це дошова та снігова.

### Запитання для самоконтролю

1. Чим можна пояснити суттєву відмінність властивостей Берилію від властивостей інших елементів головної підгрупи II групи?
2. Яку роль відіграють йони Магнію й особливо Кальцію в процесах життєдіяльності людини і тварин?
3. Напишіть рівняння реакції гідролізу нітриду магнію і доведіть, що газ, який виділяється внаслідок перебігу цього процесу, це аміак.
4. Назвіть методи усунення твердості води.

## Розділ 10

### ЕЛЕМЕНТИ ГОЛОВНОЇ ПІДГРУПИ III ГРУПИ

#### § 10.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ГОЛОВНОЇ ПІДГРУПИ III ГРУПИ

До елементів головної підгрупи III групи належать Бор В, Алюміній Al, Галій Ga, Індій In, Талій Tl.

Відмінність властивостей елементів головної і побічної підгруп III групи зумовлена будовою їхніх атомів. У підгрупі Скандію атоми елементів мають незавершений передостанній електронний шар (лише один *d*-електрон), а в зовнішньому шарі міститься по два електрони. Для атомів лантаноїдів та актиноїдів характерна будова *f*-підрівня.

В атомах елементів головної підгрупи в зовнішньому електронному шарі міститься по три електрони:  $ns^2np^1$ . Отже, атоми елементів цієї підгрупи в зовнішньому електронному шарі мають більшу кількість електронів, ніж атоми елементів підгрупи Скандію. Тому металічні властивості елементів підгрупи Скандію виражені сильніше.

У сполуках всі елементи головної підгрупи виявляють ступінь окиснення +3. Проте, подібно до елементів підгрупи Карбону, вони можуть виявляти

нижчий ступінь окиснення +1; ця здатність від Бору до Талію підвищується. Так, для Талію найстійкішими є сполуки зі ступенем окиснення його +1.

Металічні властивості елементів підгрупи Бору помітно посилюються зі зростанням протонних чисел їхніх атомів. Проте вони виявлені слабкіше, ніж у відповідних елементів головних підгруп I і II груп. Найважливіші властивості елементів головної підгрупи III групи подано в табл. 18.

Елементи головної підгрупи III групи більш подібні до неметалів, ніж елементи підгрупи Скандію, вони легше сполучаються з металами, для їхніх гідрогеновмісних сполук не характерна сольова природа.

Таблиця 18. Деякі властивості елементів та простих речовин головної підгрупи III групи

Назва елемента	Хімічний символ	Будова зовнішнього електронного шару атома	Радіус атома, нм	Енергія йонізації $E \rightarrow E^+$ , еВ	Густина, г/см <sup>3</sup>	Температура плавлення, °С	Температура кипіння, °С
Бор	B	$2s^22p^1$	0,091	8,30	2,34	2075	3700
Алюміній	Al	$3s^23p^1$	0,143	5,99	2,70	660	2500
Галій	Ga	$4s^24p^1$	0,139	6,00	5,90	29,8	2205
Індій	In	$5s^25p^1$	0,166	5,79	7,31	156,4	2000
Талій	Tl	$6s^26p^1$	0,171	6,11	11,85	304	1475

Бор відрізняється від інших елементів своєї підгрупи. Він більш подібний до неметалів ніж до металів. Незважаючи на те, що його атом у зовнішньому електронному шарі містить мало електронів, вони важко відщеплюються, оскільки розміщені близько до ядра. Бор перебуває у 2-му періоді на межі між металами і неметалами, аналогічно як і Силіцій у 3-му періоді, тому за властивостями він подібний до останнього. У цьому разі виявляється аналогія властивостей елементів по діагоналі періодичної системи.

У цій підгрупі зверху вниз ростуть металічні властивості елементів, однак ці елементи ще мають досить високу електронегативність і тому не утворюють гідрогеновмісних сполук сольової природи. Посилення металічних властивостей із зростанням протонного числа елементів виявляється у властивостях їхніх оксидів і гідроксидів. Так, оксид бору має кислотний характер і є ангідридом боратної кислоти, оксиди і гідроксиди алюмінію, галію й індію — амфотерні, оксид і гідроксид талію(III) мають основний характер.

Найбільше практичне значення з усіх елементів головної підгрупи III групи мають Бор і Алюміній.

## § 10.2. БОР. ДОБУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ

Загальний вміст Бору у земній корі становить  $3 \cdot 10^{-4} \%$ . У вільному стані Бор не трапляється. Здебільшого він перебуває у вигляді кальцієвих і магнієвих солей поліборатних кислот  $(B_2O_3)_n \cdot (H_2O)_m$ , а також бури  $Na_2B_4O_7 \times 10H_2O$ . Бор у вигляді ортоборатної кислоти виявлено у воді деяких гарячих джерел. Бор входить до складу рослинних і тваринних організмів, він належить до мікроелементів, наявність яких у ґрунті сприяє підвищенню врожайності деяких культур.

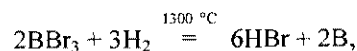
Природний Бор складається з двох стабільних нуклідів:  $^{11}B$  (80 %) та  $^{10}B$  (20 %). Технічний бор добувають магнійтермічним відновленням борного ангідриду  $B_2O_3$ :



Продуктом реакції є аморфний бор.

Бор можна добути також електролітичним відновленням розплаву суміші боратів і фтороборатів лужних металів.

Чистий кристалічний бор добувають відновленням галогенідів бору воднем (на танталовій дротині):



а також термічним розкладанням  $B_2H_6$  і  $BI_3$ .

Бор існує в аморфній (коричневій) і кристалічній (чорній) формах. Температура плавлення бору досягає 2075, температура кипіння — 3700 °С, густина — 2,34 г/см<sup>3</sup>.

Кристалічний бор подібний до алмазу (твердість бору становить 9), його кристали тверді і прозорі, проте бор, на відміну від алмазу, є напівпровідником. Як напівпровідник, він більш подібний до кристалічного силіцію. У кристали бору атоми ковалентно сполучені між собою, тому всі його модифікації діамагнітні.

Бор — перший *p*-елемент у періодичній системі. В незбудженому стані атом Бору має будову зовнішнього електронного шару  $2s^2 2p^1$ . Під час збудження атом переходить у стан  $2s^1 2p_x^1 2p_y^1$ , і далі в  $sp^2$ -гібридизований валентний стан, в якому орбіталі розміщені одна відносно одної під кутом 120°. Цьому стану відповідає структура сполук Бору, в яких атом Бору сполучений з трьома іншими атомами (три  $\sigma$ -зв'язки в  $BF_3$ ). Оскільки в атомі Бору після утворення трьох зв'язків залишається вільною одна *p*-орбіталь, йому властива акцепторність.

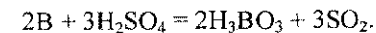
У сполуках Бор може мати координаційні числа 3 і 4.

Донорно-акцепторною взаємодією зумовлено утворення міцного комплексного тетрафтороборат-іона  $[BF_4]^-$ , який має тетраедричну структуру, а також наявність великої кількості неорганічних полімерів, до складу яких входить Бор.

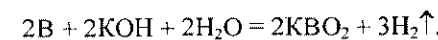
У зовнішньому шарі атома Бору немає *d*-орбіталей, проте Бор іноді утворює сполуки з координаційним числом 6; їх будова зумовлюється наявністю трицентрових зв'язків.

Кристалічний бор за звичайних умов стійкіший, ніж аморфний, проти дії різних хімічних речовин. Обидві модифікації Бору не здатні до взаємодії з водою та кислотами-неокисниками.

Бор під час нагрівання реагує з концентрованими розчинами  $H_2SO_4$  і  $HNO_3$ , з царською водою:



Кристалічний бор не взаємодіє з розчинами лугів, взаємодіє з розплавленими лугами за наявності окисників. Аморфний бор здатний взаємодіяти з концентрованими розчинами лугів:



Цим бор відрізняється від силіцію, який добре розчиняється у лугах. За кімнатної температури бор здатний взаємодіяти тільки з фтором. У разі підвищення температури бор енергійно реагує з різними речовинами: з киснем, сіркою, галогенами він утворює бінарні сполуки кислотної природи, а з металами, вуглецем, силіцієм — сполуки металічного характеру.

У більшості сполук Бор виявляє ступінь окиснення +3 ( $BF_3$ ,  $B_2O_3$  тощо). Зв'язки, утворені атомом Бору з іншими елементами, є ковалентними.

На відміну від інших елементів головної підгрупи III групи, а також елементів головних підгруп I та II груп, солі, що дисоціюють у розчинах з утворенням катіонів  $B^{3+}$ , невідомі. Для Бору характерні сполуки, до яких він входить у складі комплексних аніонів:  $(BO_2)_n^{n-}$  — поліметаборат,  $B_4O_7^{2-}$  — тетраборат,  $BF_4^-$  — тетрафтороборат.

Під час нагрівання бор взаємодіє з багатьма металами з утворенням боридів. Це кристалічні тугоплавкі речовини. Більшість металів залежно від умов синтезу утворюють бориди різного складу ( $W_2B$ ,  $MnB$ ,  $CaB_6$ ,  $LiB_6$ ,  $Cr_4B$ ,  $Cr_2B$ ,  $Cr_3B_3$ ,  $CrB$ ,  $Cr_3B_4$ ,  $CrB_2$ ).

Майже всі бориди *d*-елементів характеризуються високою твердістю, тугоплавкістю, хімічною інертністю і застосовуються для виготовлення деталей реактивних двигунів. Більшість боридів перехідних металів стійкі проти дії води і кислот; бориди лужних і лужноземельних металів розкладаються водними розчинами неорганічних кислот. З кислотами-неокисниками вони утворюють гідрогеновмісні сполуки Бору — борани.

З воднем бор безпосередньо не взаємодіє. Тому борани добувають непрямими способами. Під дією хлоридної кислоти на  $Mg_3B_2$  утворюється суміш боранів. Найпростіший із них — диборан  $B_2H_6$ ;  $B_3H_8$ ,  $B_4H_{10}$  є газами,  $B_5H_9$ ,  $B_6H_{10}$  — рідини,  $B_{10}H_{14}$  — тверда речовина.



Відповідно до методу валентних зв'язків можливе існування сполуки  $\text{BH}_3$ , проте ця сполука не виділена й існує тільки як проміжний продукт у деяких хімічних реакціях. Молекула  $\text{BH}_3$  нестійка, молекула диборану  $\text{B}_2\text{H}_6$  має значно більшу міцність, ніж  $\text{BH}_3$ , що зумовлено утворенням трицентрового зв'язку, в якому електрони більш делокалізовані, ніж у двоцентрових зв'язках.

Завдяки високій акцепторній здатності моноборан може сполучатись з аміаком ( $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$ ) та з гідридами сольового характеру. В останньому випадку утворюються сполуки, що мають властивості солей ( $\text{Na}[\text{BH}_4]$ ,  $\text{Li}[\text{BH}_4]$ ). Іон  $[\text{BH}_4]^-$ , що утворився за рахунок  $sp^3$ -гібридації зв'язків, має тетраедричну структуру.

Суміш боранів, що утворюються під дією  $\text{HCl}$  на  $\text{Mg}_3\text{B}_2$ , можна розділити перегонкою за зниженого тиску.

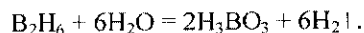
У молекулах боранів виявлено місткові водневі зв'язки:



Диборан  $\text{B}_2\text{H}_6$  — сильний відновник, на повітрі здатний самозайматися:



з водою взаємодіє з виділенням водню:



Під час нагрівання на повітрі або в атмосфері кисню бор безпосередньо сполучається з киснем, утворюючи борний ангідрид  $\text{B}_2\text{O}_3$ .  $\text{B}_2\text{O}_3$  — кристалічна речовина, що плавиться за температури 450, а кипить за температури 2250 °С. Під час охолодження розплаву утворюється склоподібна маса. Боратне скло відзначається високою термічною та хімічною стійкістю (з нього виготовляють хімічний посуд).

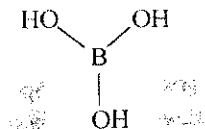
У склоподібному стані  $\text{B}_2\text{O}_3$  — це полімер, у структурі якого неупорядковано розміщені трикутні фрагменти з атомами Бору у центрі й атомами Оксигену по кутах,  $d(\text{B}-\text{O}) = 0,140$  нм.

$\text{B}_2\text{O}_3$  здатний приєднувати воду й утворювати при цьому ортоборатну кислоту:



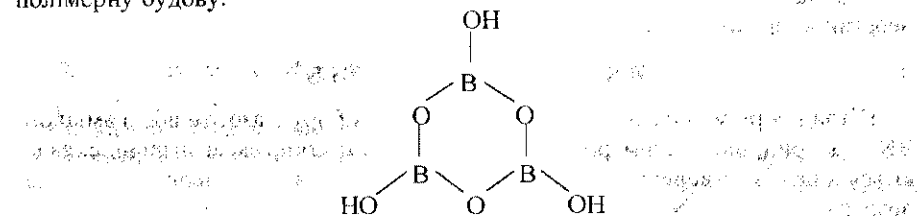
Ортоборатна кислота — це біла кристалічна речовина, мало розчинна у

воді. Її молекула має плоску будову:



Розчинність  $\text{H}_3\text{BO}_3$  зростає з підвищенням температури. Ортоборатна, або просто боратна, кислота  $\text{H}_3\text{BO}_3$  — дуже слабка ( $K_a = 7,3 \cdot 10^{-10}$ ). Як трьохосновна, ортоборатна кислота утворює середні та кислі солі, а з спиртами — естери.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  має дезінфікуючі властивості, її використовують у медицині.

Під час нагрівання ортоборатна кислота втрачає воду, перетворюючись на метаборатну кислоту  $\text{HBO}_2$ , яка через координаційну ненасиченість має полімерну будову:



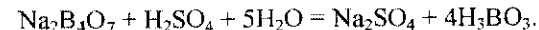
Якщо метаборатну кислоту нагрівати далі, то вона переходить у тетраборатну  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (іноді гексаборатну  $\text{H}_4\text{B}_6\text{O}_{11}$ ) і, нарешті, в боратний ангідрид  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Отже, ангідриду  $\text{B}_2\text{O}_3$ , як і  $\text{SiO}_2$ , відповідає кілька кислот. Більшість боратів погано розчиняється у воді.

Борати лужних металів гідролізують, виявляючи сильнолужну реакцію. Внаслідок нейтралізації  $\text{H}_3\text{BO}_3$  утворюються не ортоборати, що містять йон  $\text{BO}_3^{3-}$ , а тетраборати, метаборати або солі інших поліборатних кислот:



Неможливість утворення ортоборатів навіть з активними металами зумовлена дуже малим ступенем дисоціації  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , що призводить до повного гідролізу її солей. Сила боратних кислот зростає в міру ускладнення їх будови. Отже, мета- і тетраборати гідролізують, але незначною мірою.

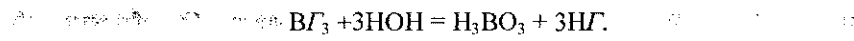
Ортоборатну кислоту можна добути, діючи сульфатною кислотою на гарячий розчин тетраборату натрію:



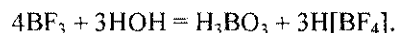
Тетраборат натрію, що має технічну назву бура, знаходить широке застосування у виробництві фаянсових і фарфорових виробів, спеціальних сортів скла. Річ у тім, що під час нагрівання бура втрачає воду і плавиться. Розплавлена бура легко розчиняє оксиди металів, утворюючи подвійні метаборати, забарвлені в кольори, характерні для кожного металу.

Бура — це великі безбарвні кристали складу  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , що утворюється під час взаємодії боратної кислоти з гідроксидом натрію. Водні розчини бури внаслідок гідролізу мають сильнолужну реакцію.

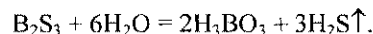
Під час нагрівання бору з галогенами утворюються галогеніди  $\text{B}\text{X}_3$  ( $\text{BF}_3$  утворюється за кімнатної температури). Галогеніди бору активно взаємодіють з водою, утворюючи дві кислоти — боратну і галогеноводневу:



Отже,  $BF_3$  — галогеноангідриди боратної кислоти. На відміну від інших  $BF_3$ , фторид бору утворює міцний комплекс з іоном  $F^-$ :  $[BF_4]^-$ . Взаємодія  $BF_3$  з водою відбувається так:



Під час нагрівання бору з сіркою утворюється сульфід  $B_2S_3$ , який є неорганічним полімером. Під дією води  $B_2S_3$  повністю гідролізує:



Нітрид бору можна добути під час нагрівання бору з азотом або з аміаком.  $BN$  — нітрид, що є полімером, його кристалічні ґратки гексагональні, складаються з шарів, утворених шестичленними кільцями, в яких чергуються поляризовані атоми  $B$  і  $N$ . Це біла, дуже м'яка сполука, від якої легко відшаровуються лусочки кристалів.

За умов високих тиску і температури (6—9 ГПа, 1500—1800 °С) гексагональний нітрид бору переходить у кубічну алмазоподібну модифікацію (безбарвні кристали, не здатні проводити електричний струм). Технічні назви  $BN$  — ельбор, кубоніт, боразон. Боразон за структурою та властивостями подібний до алмазу. Твердість боразону така сама, як і алмазу, а за високих температур боразон твердіший, ніж алмаз, він витримує нагрівання до 2000 °С (алмаз згоряє за температури 800 °С).

Боразон, подібно до алмазу, ізолятор, проте має вищу механічну міцність і термостійкість і тому конкурує з алмазом і нині широко використовується в техніці.

### § 10.3. АЛЮМІНІЙ. ДОБУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ

Вміст Алюмінію у земній корі становить 8 %. За поширенням Алюміній займає четверте місце (після  $O$ ,  $H$  і  $Si$ ). Алюміній входить до складу алюмосилікатів, з яких утворена земна кора. Він трапляється у вигляді частково гідратованого оксиду  $Al_2O_3 \cdot nH_2O$  (боксит), а найбільша його кількість входить до складу алюмосилікатів:  $KAlSi_3O_8$  — польовий шпат,  $KAl_3H_8(SiO_4)_3$  — мусковіт (слюда),  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$  — каолін.

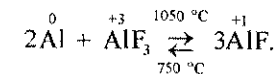
Трапляється також і чистий  $Al_2O_3$  — мінерал корунд. Коштовні камені — рубін, сапфір — це кристали корунду, забарвлені домішками оксиду хрому (рубін) та оксидами титану і феруму (сапфір).

Вперше алюміній був добутий Ф. Велером у 1827 р. відновленням хлориду алюмінію металічним калієм.

Нині великі кількості алюмінію добувають електролізом розплавленої суміші  $Al_2O_3$  з кріолітом  $Na_3AlF_6$ . Використання кріоліту дає змогу знизити

температуру електролізу. Суміш, що містить 10 %  $Al_2O_3$  і 90 %  $Na_3AlF_6$ , плавиться за температури 960 °С; електропровідність, густина і в'язкість цієї суміші такі, що найбільше сприяють проведенню електролізу.

Для добування алюмінію високого ступеня чистоти (до 99,99999 %  $Al$ ) технічний алюміній нагрівають у парі  $AlF_3$ :



За низьких температур  $AlF$  нестійкий і за температури 750—800 °С йде зворотна реакція. Відбувається ніби перегонка. Реакції, подібні до розглянутої, називаються *транспортними*.

Алюміній — це сріблястий метал із температурою плавлення 660, температурою кипіння 2500 °С і густиною 2,70 г/см<sup>3</sup>. Він кристалізується в гранцетрованих кубічних ґратках. Алюміній м'який і пластичний метал, добре кується, витягується у дріт. На повітрі він вкривається дуже тонкою ( $\sim 10^{-5}$  мм) плівкою  $Al_2O_3$ , яка характеризується високими міцністю і щільністю.

Алюміній широко використовується в електротехніці завдяки невеликій парамагнітності, високій електро- і теплопровідності. Це дуже легкий метал, тому він широко застосовується у конструкціях, власна маса яких має вирішальне значення (ракети, літаки), для виготовлення побутових речей, тари. Застосовують як чистий алюміній, так і його сплави: дюраль, електрон, силумін, алюмінієву бронзу.

Дюраль — основний матеріал у літакобудуванні. Велика кількість алюмінію йде на виготовлення проводів. Порошкоподібний алюміній використовують як сріблясту фарбу.

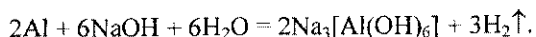
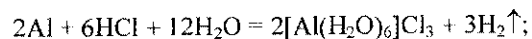
Алюміній широко використовують у промисловості для добування багатьох металів з їхніх оксидів (алюмінотермія). Він другий (після заліза) метал за масштабом застосування в сучасній техніці.

Алюміній, як і Бор, є  $p$ -елементом з електронною будовою  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ . Однаковим числом валентних електронів у зовнішніх електронних шарах атомів Алюмінію і Бору визначається подібність цих елементів. Відмінність у структурі передостанніх електронних шарів і в розмірах атомів цих елементів, а особливо наявність в атомів Алюмінію вакантних  $3d$ -орбіталей визначають істотну відмінність їхніх властивостей. Як для атомів Бору, так і для атомів Алюмінію характерні ступені окиснення +3. Координаційні числа Алюмінію становлять 4 і 6. Для першого координаційного числа властива  $sp^3$ -, для другого  $sp^3 d^2$ -гібридація валентних орбіталей атомів Алюмінію.

Наявність у валентному електронному шарі атомів Алюмінію вакантних  $p$ - і  $d$ -орбіталей дає великі можливості для донорно-акцепторної взаємодії. Реакційна здатність Алюмінію значно більша, ніж Бору, що зумовлено не тільки наявністю у його атомах вільних  $d$ -орбіталей, а й тим, що кристалічні ґратки Алюмінію менш міцні, ніж Бору.

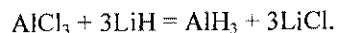
Алюміній — амфотерний елемент. На відміну від Бору, для нього характерні не тільки аніонні, а й катіонні комплекси.

Металічний алюміній, поверхня якого вкрита захисною плівкою  $Al_2O_3$ , не реагує з водою. Якщо ж цю плівку зруйнувати, наприклад амальгамуванням, то відбуватиметься енергійна взаємодія алюмінію з водою з виділенням водню. Стандартний електродний потенціал алюмінію в кислому розчині дорівнює  $-1,66$ , а в лужному  $-2,36$  В. Оскільки алюміній амфотерний, він розчиняється в розбавлених розчинах кислот і лугів з утворенням гексааквакатионних  $[Al(H_2O)_6]^{3+}$  та гексагідроксоалюмінат-аніонних  $[Al(OH)_6]^{3-}$  комплексів:



Проте дуже розбавлені і дуже концентровані розчини нітратної і сульфатної кислот на алюміній практично не діють — відбувається пасивація й оксидна плівка алюмінію зміцнюється. В помірно концентрованих розчинах цих кислот алюміній розчиняється.

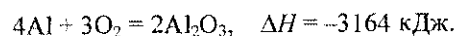
За властивостями Алюміній подібний до Силіцію, цим і пояснюється їх сумісне перебування у різних мінералах. Як активний метал алюміній важче, ніж силіцій, утворює сполуки з іншими металами та з Гідрогеном. Відомі алюмініди:  $Ni_3Al$ ,  $NiAl$ ,  $CoAl$ ,  $LaAl_3$ , деякі з них характеризуються високою термостійкістю. Алюміній безпосередньо не взаємодіє з воднем. Гідрид алюмінію добувають, діючи  $LiH$  на  $AlCl_3$  в етерному розчині:



$AlH_3$  — це білий порошок,  $(AlH_3)_n$  — полімерна сполука, в якій атоми Алюмінію сполучені містковими водневими зв'язками (аналогічно боранам).

Як і Силіцій, Алюміній має велику спорідненість до Оксигену (поверхня алюмінію завжди вкрита тонкою захисною оксидною плівкою).

Під час нагрівання алюмінію оксидна плівка тріскається, тому в атмосфері кисню алюміній займається, енергійно взаємодіючи з ним:



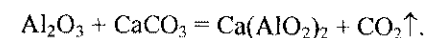
$Al_2O_3$  — амфотерний оксид. Це біла тугоплавка сполука з температурою плавлення  $2072$  і температурою кипіння  $3500$  °С. Вивчення структури  $Al_2O_3$  показало, що він може мати близько десяти модифікацій. Найбільш вивченими і стійкими є  $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $\gamma$ -модифікації.  $\alpha$ -Модифікація  $Al_2O_3$  (корунд) трапляється найчастіше і є найстійкішою.

Міцністю зв'язків  $Al-O$  пояснюється хімічна стійкість  $Al_2O_3$ , його твердість, висока температура плавлення, наявність великої кількості природних сполук, що містять зв'язки  $Al-O-Al$ . Корунд за кімнатної температури не взаємодіє з водою, лугами, кислотами.

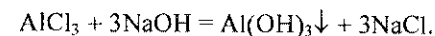
Перевести  $Al_2O_3$  у розчин можна лише сплавленням із карбонатами, гідроксидами, гідрогенсульфатами (або  $K_2S_2O_7$ ):



Під час сплавлення  $Al_2O_3$  з карбонатами і гідроксидами утворюються відповідні мета- та ортоалюмінати:



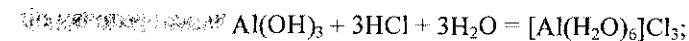
Гідроксид алюмінію  $Al(OH)_3$  можна добути, діючи на розчини солей алюмінію лугами:



$Al(OH)_3$  — біла аморфна речовина, у воді не розчиняється і подібно до силікатних кислот утворює колоїдні розчини. Правильніше формулу гідроксиду алюмінію записувати  $Al(OH)_3 \cdot nH_2O$ . Склад і структура осаду  $Al(OH)_3$  залежать від умов його добування і зберігання.

Під час висушування  $Al(OH)_3 \cdot nH_2O$  поступово втрачає воду, перетворюючись на продукт, склад якого близький до  $AlO(OH)$  або  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ , а під час прожарювання — до  $Al_2O_3$ .

Як і оксид,  $Al(OH)_3$  — амфотерний. Свіжодобутий гідроксид алюмінію легко розчиняється у кислотах і лугах:



У лужних водних розчинах можуть утворюватися не тільки гексагідроксоалюмінат-іони  $[Al(OH)_6]^{3-}$ , а й інші, наприклад  $[Al(OH)_5]^{2-}$ ,  $[Al(OH)_4]^-$ ,  $[AlO(OH)_4]^{3-}$ , поліядерні комплекси  $[Al_2(OH)_2]^{4+}$  залежно від концентрації, рН середовища, температури. Алюмінати лужних металів добре розчиняються у воді, вони стійкі тільки в сильнолужному середовищі, в нейтральному — гідролізують.

З кислих розчинів виділяються кристалогідрати відповідних солей алюмінію:  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ,  $Al_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ .

Йон  $Al^{3+}$  виявляє здатність до комплексоутворення завдяки малому радіусу і великому заряду, а також завдяки наявності вільних  $d$ -орбіталей.

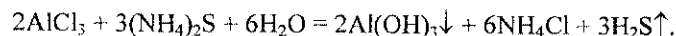
Алюміній здатний енергійно взаємодіяти з галогенами з утворенням розчинних у воді галогенідів. Із водних розчинів галогенідів алюмінію виділяються кристалогідрати  $AlF_3 \cdot 6H_2O$ , які мають будову  $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ . Безводні  $AlCl_3$ ,  $AlBr_3$ ,  $AlI_3$  неможливо добути виділенням із них води, оскільки під час нагрівання відбувається гідроліз.

$\text{AlF}_3$  із фторидами лужних металів утворює фтороалюмінати, що містять йони  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  октаедричної будови. Найважливішою сполукою серед фтороалюмінатів є криоліт  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ . Чисту гексафтороалюмінатну кислоту  $\text{H}_3[\text{AlF}_6]$  виділено з розчину у вигляді кристалогідрату  $\text{H}_3[\text{AlF}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Ця кислота за властивостями подібна до гексафторосилікатної кислоти  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ .

З азотом алюмінію взаємодіє за високої температури (800 °C) з утворенням нітриду алюмінію  $\text{AlN}$ . Його можна добути також під час нагрівання алюмінію з аміаком.

$\text{AlN}$  — дуже тверда (твердість 9) і термостійка (температура плавлення 2200 °C) сполука. З нітриду алюмінію виготовляють різні абразивні матеріали.

Солі Алюмінію, утворені слабкими кислотами (сульфід, карбонат тощо), повністю гідролізують, тому під дією  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  на водні розчини солей Алюмінію виділяється не сульфід алюмінію  $\text{Al}_2\text{S}_3$ , а гідроксид алюмінію  $\text{Al}(\text{OH})_3$ :

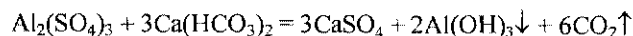


Досить поширеними солями Алюмінію та оксигеновмісних кислот є нітрати, перхлорати, сульфати, які добре розчиняються у воді, під час кристалізації утворюють кристалогідрати:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Остання сіль широко використовується у промисловості при виробництві паперу і в лабораторіях.

Сульфат алюмінію утворює з сульфатами одновалентних металів подвійні солі — галуни.

Часто в лабораторній практиці використовують калійний  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$  або амонійний  $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  галуни. Галуни застосовують у медицині як кровоспинний засіб, для «білого» дублення шкіри, як протраву під час фарбування тканин.

Сульфат алюмінію застосовують для очищення води. Внаслідок перебігу реакції



утворюються пластівці гідроксиду алюмінію, які, осідаючи, захоплюють різні домішки.

#### § 10.4. ЕЛЕМЕНТИ ПІДГРУПИ ГАЛІЮ

У підгрупу Галію входять елементи Галій Ga, Індій In і Талій Tl. Усі ці три метали мало поширені в природі і належать до рідкісних. Вміст їх у земній корі становить: Ga —  $1,5 \cdot 10^{-3}$ , In —  $10^{-5}$ , Tl —  $3 \cdot 10^{-4}$  %. Ні Галій, ні Індій не утворюють своїх власних мінералів. Виявлено мінерал Талію лорандит  $\text{TlAsS}_2$ . Галій, Індій і Талій трапляються як домішки різних руд (наприклад, цинкової, сульфідної). Природні Галій, Індій і Талій складаються з нуклідів:

$^{69}\text{Ga}$  (60,5 %) і  $^{71}\text{Ga}$  (39,5 %);  $^{113}\text{In}$  (4,33 %) і  $^{115}\text{In}$  (95,67 %);  $^{203}\text{Tl}$  (29,5 %) і  $^{205}\text{Tl}$  (70,5 %).

Галій добувають на алюмінієвих заводах з бокситів. Основною сировиною для добування індію і талію є продукти переробки цинкових та сульфідних поліметалічних руд. Спочатку складною переробкою виділяють солі або оксиди цих металів, а ладі метали добувають електролізом підкислених водних розчинів добутих солей або відновленням оксидів (вуглецем, воднем).

Метали очищають методом зонної плавки.

Галій, індій і талій мають сріблястий блиск, це дуже м'які метали; індій і талій ріжуться ножом, галій дещо твердіший (за твердістю близький до олова).

Галій і індій на повітрі досить стійкі, талій швидко окиснюється і втрачає блиск.

Індій здатний відбивати всі промені спектра, тому його добавляють до срібла, щоб посилити дзеркальний блиск. Добре відбиває світло також і галій.

Галій у твердому стані має молекулярні кристалічні ґратки, в вузлах яких розміщені молекули  $\text{Ga}_2$ . Будовою кристалічних ґраток галію зумовлені виняткові властивості цього металу — мінімальна температура плавлення (29,8 °C, плавиться навіть у руці), менша густина кристалів порівняно з рідким станом (відповідно 5,90 і 6,09 г/см<sup>3</sup>), велика здатність до переохолодження. Завдяки низькій температурі плавлення та високій температурі кипіння (великий температурний інтервал існування рідкої фази) галій використовується для виготовлення високотемпературних термометрів. У газоподібному стані галій одноатомний.

Індій кристалізується в гранецентрованих тетрагональних ґратках. Талій існує в трьох кристалічних модифікаціях; найстійкішою є  $\alpha$ -модифікація (щільні гексагональні ґратки).

Металічні галій та індій використовуються у вакуумній техніці, галій — для виготовлення рідкометалічних затворів (замість ртутних), для добування легкоплавких сплавів.

Різноманітне застосування мають напівпровідникові матеріали, що містять галій, індій, талій ( $\text{GaAs}$ ,  $\text{GaSb}$ ,  $\text{InAs}$ ,  $\text{InSb}$ ,  $\text{Tl}_2\text{S}_3$  тощо). Ці напівпровідники експлуатуються у фотоелементах і фотоопорах, напівпровідникових лазерах тощо.

Всі метали підгрупи Галію досить активні. Властивості Галію, Індію і Талію значною мірою зумовлені *d*- і *f*-стисненням.

За заповненням електронами передостанніх електронних шарів атомів можна зробити висновок, що йони  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$  і  $\text{Tl}^{3+}$  не є аналогами йонів  $\text{Al}^{3+}$ .

Зі збільшенням протонного числа атомів елементів участь *s*-орбіталей у гібридизації з *p*-орбіталами зменшується. Тому для Галію найхарактернішим є ступінь окиснення +3, а для Талію +1; Індій частіше виявляє ступінь окиснення +3.

Галій, індій і талій з воднем безпосередньо не реагують. Непрямим способом можна добути нестійкі гідриди:  $\text{Ga}_2\text{H}_6$  (рідина) і  $\text{GaH}_3$ ,  $\text{InH}_3$  (тверді полімери, аналогічні  $\text{AlH}_3$ ).

Під час нагрівання Ga, In і Tl взаємодіють з киснем з утворенням оксидів. Їхні вищі оксиди мають амфотерну природу (у Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — кислотна й основна функції рівноцінні, у In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> переважає основна функція).

Оксиди елементів підгрупи Галію Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub> розчиняються у кислотах з утворенням солей. Здатність до взаємодії з лугами у ряду Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> послаблюється.

Гідроксиди елементів підгрупи Галію Me(OH)<sub>3</sub> можна добути лише з солей. Всі гідроксиди тривалентних металів погано розчиняються у воді. Ga(OH)<sub>3</sub> і In(OH)<sub>3</sub> — амфотерні, у Tl(OH)<sub>3</sub> переважає основна функція.

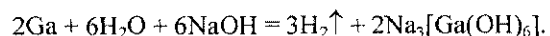
Під дією лугів на Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і Ga(OH)<sub>3</sub> утворюються галати. Безводні галати мають склад MeGaO<sub>2</sub>, з розчинів можна виділити сполуки Me<sup>+</sup>[Ga(OH)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> і Me<sub>3</sub><sup>+</sup>[Ga(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>. Під дією лугів на In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> о In(OH)<sub>3</sub> добувають індати. Гідроксоіндати Me<sub>3</sub><sup>+</sup>[In(OH)<sub>6</sub>]<sup>+</sup> утворюються тільки в разі надлишку лугу. У водних розчинах галати та індати майже повністю гідролізують.

Галій і індій з водою не взаємодіють, талій взаємодіє повільно з утворенням TlOH і виділенням водню.

Ga, In і Tl у ряду електрохімічних потенціалів розміщені до водню, тому ці метали розчиняються в розбавлених розчинах кислот-неокисників з виділенням водню. Хлоридною кислотою талій пасивується внаслідок утворення нерозчинного у воді TlCl.

Відповідно до стійкого ступеня окиснення талій під час взаємодії з кислотами утворює сполуки Tl(I).

Галій, подібно до алюмінію, розчиняється у лугах:



Індій і особливо талій за відсутності сильних окисників стійкі проти дії лугів.

Ga, In і Tl реагують з фтором, хлором, бромом вже за кімнатної температури; під час нагрівання реагують з йодом з утворенням галогенідів MeI<sub>3</sub>. За властивостями GaI<sub>3</sub> більш подібний до галогенідів неметалів, InI<sub>3</sub> і TlI<sub>3</sub> — до солей. Для талію стійкішими є мало розчинні у воді нижчі галогеніди TlI.

Галій, ідій і талій в разі нагрівання здатні сполучатися з сіркою, азотом, фосфором, арсеном, стибієм.

Для Галію, Індію і Талію відомі сполуки зі ступенями окиснення +1 і навіть +2. Так, під час нагрівання GaCl<sub>3</sub> з Ga утворюється сіль GaCl<sub>2</sub>. Це безбарвні прозорі кристали з температурою плавлення 170,5 °С.

Під час нагрівання індію в струмені хлороводню утворюються безбарвні кристали InCl<sub>2</sub>, що мають температуру плавлення 235 °С.

Найстійкішими є сполуки Талію зі ступенем окиснення +1. Оксид талію Tl<sub>2</sub>O утворюється за кімнатної температури, він має основну природу, добре розчиняється у воді з утворенням гідроксиду талію(I). TlOH — розчинна у воді сильна основа (луг) — цим йони Tl<sup>+</sup> подібні до йонів Rb<sup>+</sup>.

Галогеніди талію(I) TlCl, TlBr, TlI, подібно до галогенідів аргентуму, мало розчинні у воді і розкладаються під впливом світла. Малорозчинними є також солі Tl<sub>2</sub>S і Tl<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Отже, йони Tl<sup>+</sup> за деякими властивостями подібні до йонів Ag<sup>+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, а де в чому до йонів лужних металів. Сполуки Галію, Індію і всі сполуки Талію токсичні.

### Запитання для самоконтролю

1. Поясніть відмінність властивостей Бору від властивостей інших елементів головної підгрупи III групи.
2. Назвіть способи переведення оксиду алюмінію в розчинний стан.
3. Які продукти реакції утворюються під час гідролізу хлориду алюмінію?

## Розділ 11

### КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ

#### § 11.1. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ КООРДИНАЦІЙНОЇ ТЕОРІЇ

Ще за часів Д. І. Менделєєва було відомо багато сполук, формули яких важко написати, користуючись звичайними значеннями валентностей. У наш час теорія хімічного зв'язку дала змогу пояснити будову комплексних сполук, однак виникають труднощі в чіткому розділенні сполук на комплексні і некомплексні.

Складні йони, утворені з різних йонів або з йонів і молекул, які мають властивості, відмінні від властивостей складових частин, називаються *комплексними йонами*.

*Комплексні сполуки* — це сполуки, здатні утворювати в твердому стані кристалічні ґратки, у вузлах яких розміщуються комплексні йони, здатні існувати також у розчині.

Найбільш вдало будову і властивості комплексних сполук пояснює координаційна теорія, розроблена швейцарським хіміком, лауреатом Нобелівської премії А. Вернером у 1893 р.

Згідно з координаційною теорією А. Вернера, молекула комплексної сполуки складається з йона-комплексоутворювача (займає центральне місце), лігандів, що перебувають у безпосередній близькості і разом з йоном-комплексоутворювачем становлять внутрішню сферу; комплексна сполука має також зовнішню сферу, якщо заряди у внутрішній сфері не скомпенсовані.

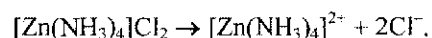
Атом (йон) металу (або неметалу, наприклад  $\text{H}[\text{BF}_4]$ ,  $\text{H}_2[\text{SiF}_6]$ ), який приєднує до себе протилежно заряджені йони або нейтральні молекули, утворюючи комплексний йон, називається *комплексоутворювачем*, або *центральним йоном*, а протилежно заряджені йони або молекули, які безпосередньо з ним сполучені, називаються *адендами*, або *лігандами*. Ліганди розміщуються навколо центрального йона по-різному залежно від його координаційного числа. Координаційне число атома-комплексоутворювача може дорівнювати від 2 до 12; найчастіше воно має значення 2, 4, 5 та 6. Число лігандів, безпосередньо сполучених з центральним атомом (йоном), визначається *координаційним числом* цього атома (йона). Оскільки координаційне число залежить від природи центрального атома (йона) і лігандів, природи розчинника, умов утворення комплексної сполуки, воно є змінною величиною.

Деякі ліганди займають не одне (монодентантні), а два, три, або більшу кількість місць у безпосередній близькості від йона-комплексоутворювача (бі-, три- та полідентантні ліганди). Наприклад, етилендіамін  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  (позначається Еп) займає два місця, а етилендіамінтетраацетатна кислота (ЕДТА) — шість. Число місць, які займає один ліганд, іноді називають *координаційною ємністю ліганда*, або *дентантністю*.

Отже, визначення координаційного числа, як числа йонів або нейтральних молекул, скоординованих навколо центрального атома (йона), не є точним. *Правильніше координаційним числом називати число хімічних зв'язків, якими йон-комплексоутворювач приєднує ліганди.*

Щоб відрізнити прості йони від комплексних, під час написання формул комплексних сполук складні йони беруть у квадратні дужки.

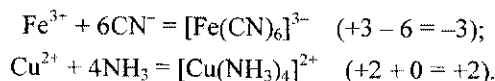
У водних розчинах комплексні сполуки практично повністю дисоціюють на прості і комплексні йони:



Значення координаційного числа залежить, насамперед, від ступеня окиснення центрального йона. Найхарактерніші координаційні числа для центрального йона зі ступенями окиснення +1; +2; +3; +4 дорівнюють відповідно 2; 4 і 6; 6 і 4; 8. Так, у комплексних сполуках  $\text{Pt}(\text{IV})$ ,  $\text{Cr}(\text{III})$ ,  $\text{Co}(\text{III})$ ,  $\text{Fe}(\text{III})$  найчастіше координаційне число дорівнює 6; у комплексних сполуках  $\text{Cu}(\text{II})$  — 4 та 6;  $\text{Zn}$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$ ,  $\text{Pt}(\text{II})$  — 4; у комплексних сполуках  $\text{Ag}(\text{I})$ ,  $\text{Cu}(\text{I})$ ,  $\text{Au}(\text{I})$  — 2. Ці координаційні числа відповідають максимальному насиченню координаційної сфери (координаційно насичені сполуки).

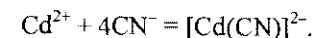
Залежно від умов можуть утворюватися також координаційно ненасичені комплексні сполуки. Так, крім комплексного йона  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$  залежно від концентрації  $\text{SCN}^-$ -іонів можуть утворюватися координаційно ненасичені комплексні йони та групи складу:  $[\text{Fe}(\text{SCN})_5]^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$ ,  $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ ,  $[\text{Fe}(\text{SCN})_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$ .

Заряд комплексного йона дорівнює алгебричній сумі зарядів простих йонів, що входять до його складу. На величину заряду комплексного йона не впливають електронейтральні молекули, що входять до його складу, наприклад:

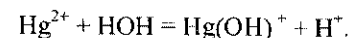


Серед зовнішніх ознак комплексоутворення слід зазначити такі: 1) зменшення кількості вільних йонів; 2) зменшення ступеня гідролізу; 3) зміна забарвлення; 4) зміна природи електроліту; 5) зміна розчинності компонентів системи.

Так, зменшення кількості вільних йонів відображується зниженням електропровідності розчину суміші солей  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  і  $\text{KNO}_3$ , якщо замість нітрату калію внести щанід калію. Кількість вільних йонів помітно зменшується (знижується електропровідність) внаслідок утворення комплексних йонів:



Комплексоутворення може призвести до зменшення ступеня гідролізу. Нітрат ртуті(II) у воді гідролізує з утворенням пухкого осаду основної солі:

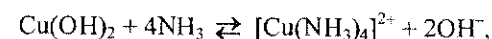


У розчині хлориду натрію цей осад розчиняється внаслідок зв'язування йонів  $\text{Hg}^{2+}$  йонами  $\text{Cl}^-$  у комплексний йон  $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ , тому рівновага процесу гідролізу зміщується вліво.

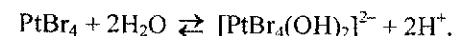
Багато реакцій комплексоутворення супроводжується зміною забарвлення розчину, наприклад:



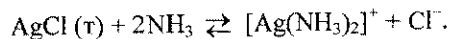
Природа електролітів може змінюватись внаслідок комплексоутворення. Так, під час обробки аміаком гідроксиду купруму(II), що виявляє дещо амфотерні властивості, утворюється луг:



а нейтральний розчин тетраброміду платини перетворюється на кислоту:

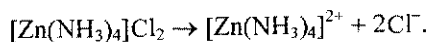


Завдяки комплексоутворенню відбувається розчинення різних речовин, наприклад хлориду аргентуму(I) в аміаку внаслідок утворення комплексного йона  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ :



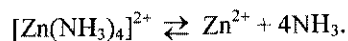
## § 11.2. ДИСОЦІАЦІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

Дисоціація комплексних сполук відбувається за типом дисоціації сильних електролітів:



Це означає, що йони Хлору можна легко зв'язати реактивами, які утворюють з ними важкорозчинні солі.

Видалити молекули аміаку значно важче, оскільки дисоціація комплексних йонів відбувається незначною мірою:



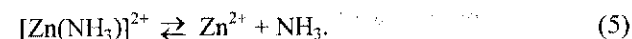
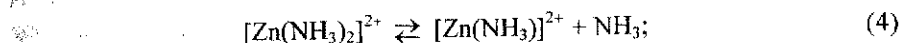
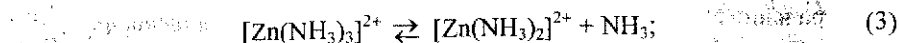
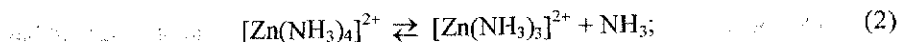
Дисоціація цих йонів підлягає закону дії мас і з кількісного боку оцінюється константою нестійкості або константою стійкості ( $K_{\text{ст}} = \frac{1}{K_{\text{нест}}}$ ).

Константа рівноваги процесу дисоціації комплексних йонів називається *константою нестійкості комплексної сполуки*:

$$K_{\text{нест}[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]} \quad (1)$$

Величина константи нестійкості комплексної сполуки залежить від її природи і від температури. За сталої температури ця величина стала для даної сполуки і не залежить від її концентрації. Чим більша величина константи нестійкості комплексної сполуки, тим більшою мірою ця сполука дисоціює на йони у водних розчинах. Стійкі комплексні сполуки характеризуються величиною константи нестійкості  $K_{\text{нест}} < 10^{-5}$ , комплексні сполуки з константами нестійкості  $K_{\text{нест}} = 10^{-1} \dots 10^{-5}$  належать до сполук проміжної стійкості, комплексні сполуки з  $K_{\text{нест}} > 10^{-1}$  — до малостійких сполук.

Дисоціація комплексних йонів відбувається ступінчасто:



Кожному з рівнянь (2) — (5) відповідає певна константа нестійкості (ступінчаста константа нестійкості):

$$K_{\text{нест1}} = \frac{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+}][\text{NH}_3]}{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}]}; \quad K_{\text{нест2}} = \frac{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}][\text{NH}_3]}{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+}]}$$

$$K_{\text{нест3}} = \frac{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+}][\text{NH}_3]}{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}]}; \quad K_{\text{нест4}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]}{[[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+}]}$$

$K_{\text{нест1}} > K_{\text{нест2}} > K_{\text{нест3}} > K_{\text{нест4}}$  (перша молекула аміаку відщеплюється від комплексного йона найлегше, друга — важче, остання — найважче).

Константа нестійкості, виражена рівнянням (1), є константою дисоціації комплексної сполуки і дорівнює добутку всіх ступінчастих констант:

$$K_{\text{нест}[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}} = K_{\text{нест1}} K_{\text{нест2}} K_{\text{нест3}} K_{\text{нест4}}$$

Значення констант нестійкості наводяться в довідниках з хімії; за їх значеннями можна передбачати перебіг реакцій між комплексними сполуками. Якщо константи нестійкості значно відрізняються за величиною, то відбуватиметься реакція утворення комплексної сполуки з меншою константою нестійкості. Наприклад, під дією ціаніду калію руйнується катіон діаміноаргентуму(I), оскільки  $K_{\text{нест}[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+} = 6,8 \cdot 10^{-8}$ , а  $K_{\text{нест}[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-} = 10^{-21}$ , й утворюється стійкіша комплексна сполука:



## § 11.3. ОСНОВНІ ТИПИ І НОМЕНКЛАТУРА КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

До основних типів комплексних сполук належать такі: амінокомплекси, аквакомплекси, ацидокомплекси.

*Амінокомплекси* — це комплексні сполуки, лігандами яких є молекули аміаку. Такі комплекси можуть утворювати йони Аргентуму(I), Купруму(II), Кадмію, Цинку, Ніколу, Кобальту під час взаємодії з водним розчином  $\text{NH}_3$ . Вони досить стійкі. Якщо на важкорозчинні сполуки цих металів, добутки розчинності яких більші, ніж константи нестійкості відповідних аміакатів, подіяти аміаком, то вони перейдуть у розчин у вигляді йонів:  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ,  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ .

*Аквакомплекси* — це комплексні сполуки, лігандами яких є молекули води.

До аквакомплексів належать:  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ;  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ ;  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  тощо, які у розчині дисоціюють з утворенням комплексних катіонів:  $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ;  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ;  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

*Ацидокомплекси* — це комплексні сполуки, лігандами яких є аніони, наприклад:  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$ ,  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{CoCl}_4]$ .

Фторид-, хлорид-, бромід-, йодид-, ціанід-, роданід-, (тіоціанат)-іони здатні утворювати комплексні сполуки з багатьма катіонами. Найчастіше ці комплексні сполуки використовуються для виявлення йонів феруму(III) у вигляді  $[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+}$  —  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ , що мають криваво-червоне забарвлення, йонів кобальту(II) у вигляді  $[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$  або  $[\text{CoCl}_4]^{2-}$  синього кольору. Для галогенідних і тіоціанатних комплексних сполук характерний ступінчастий процес їх утворення і дисоціації. Особливий інтерес становлять фторидні комплексні сполуки. Вони безбарвні, характеризуються високою стійкістю, використовуються для маскування сторонніх йонів, наприклад  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ .

Ціанідні комплекси дуже стійкі, використовуються для зв'язування сторонніх йонів, для комплексонометричного виявлення деяких йонів. Ціанідні комплексні сполуки здатні утворювати йони Аргентуму(I), Купруму(I), Кадмію, Цинку, Меркурію(II), Ауруму(I), Мангану(II), Феруму(II), Феруму(III), Кобальту(II), Ніколу(II). Більшість із них є безбарвними:  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Cd}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Au}(\text{CN})_2]^-$ . Деякі ціанідні комплексні сполуки мають слабе забарвлення:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Ni}(\text{CN})_6]^{4-}$ .


Усі перелічені типи комплексних сполук мають один центральний атом і тому належать до *однойдерних*. Існують також комплексні сполуки, які містять два або більше центральних атомів, сполучених між собою за допомогою окремих атомів або груп атомів. Такі комплексні сполуки називаються *поліядерними*. До поліядерних комплексних сполук належать ізополі- та гетерополікислоти.

*Ізополікислотами* є дихроматна  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , дифосфатна  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , тетраборатна  $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , полісилікатна тощо. Вони утворюються внаслідок сполучення кількох кислотних залишків однієї й тієї самої оксигеновмісної кислоти оксигеними містками.

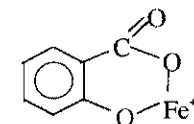
*Гетерополікислоти* можна розглядати як похідні оксигеновмісних кислот, в яких Оксиген частково або повністю замінений на аніони інших кислот. До гетерополікислот належать: фосфорномолібдатна  $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , силіціймолібдатна  $\text{H}_4[\text{Si}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , силіційвольфраматна  $\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_3\text{O}_{10})_4] \times n\text{H}_2\text{O}$  тощо.

Велике значення в хімічному аналізі мають комплексні сполуки, що містять органічні ліганди. Органічні реактиви під час взаємодії з йонами неорганічних сполук утворюють комплексні сполуки завдяки встановленню елек-

травалентних (Гідроген органічного реактиву заміщується на метал) та координаційних зв'язків. Отже, органічна сполука може бути добрим реактивом у тому разі, коли до її складу входять солетворні групи (— COOH, — OH,  $\text{S}\equiv\text{C}-\text{N}$  тощо), атоми Гідрогену яких здатні заміщуватись на метал та

групи, що містять атоми-донори електронів ( $\text{C}\equiv\text{N}-\text{OH}$ , — NH<sub>2</sub>, — N ,  $\text{C}=\text{O}$ ,  $\text{C}=\text{S}$  та ін.), в яких виникають координаційні зв'язки з металом.

Типовим прикладом є комплексна сполука саліцилат феруму(III):



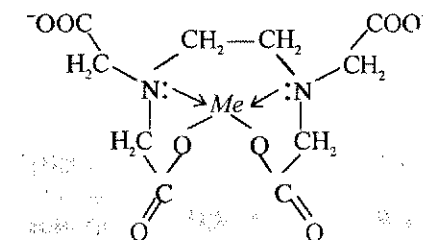
З цього прикладу видно, що молекула реактиву приєднується до центрального йона металу не одним, а кількома зв'язками, утворюючи конфігурацію, подібну до клішні рака. Тому такі комплексні сполуки називаються *клішньоподібними*, або *хелатними*.

*Внутрішньоконкомплексними* сполуками називаються такі циклічні сполуки, в яких між йоном-комплексоутворювачем і лігандами виникають ковалентні зв'язки як за донорно-акцепторним механізмом, так і завдяки наявності неспарених електронів. Комплексні сполуки такого типу характерні для амінокарбонових кислот.

Так, аміноацетатна кислота  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$  (гліцин) утворює з йонами

$\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Pt}^{2+}$ ) внутрішньоконкомплексні сполуки.

Складніші амінокарбонові кислоти та їх аналоги можуть теж виступати у ролі полідентантних лігандів. Такі ліганди називаються *комплексонами*. Так, двонатрієва сіль етилендіамінтетраацетатної кислоти (трилон Б, або комплексон III) здатна утворювати міцні хелатні комплексні сполуки з великою кількістю катіонів ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Th}^{4+}$  тощо):





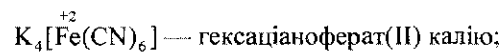
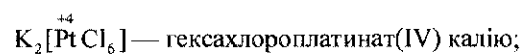
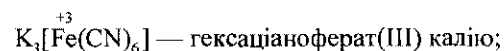
Комплексні сполуки з неорганічними й органічними лігандами широко застосовуються в хімічному аналізі для гравіметричного, титриметричного, комплексонометричного, колориметричного визначень іонів, для маскування сторонніх іонів, для розчинення осадів.

Важливою властивістю багатьох комплексних сполук є їх здатність прискорювати хімічні та біохімічні реакції. Механізм майже всіх каталітичних реакцій ґрунтується на утворенні проміжних активованих комплексів.

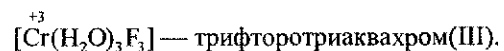
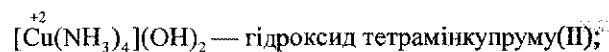
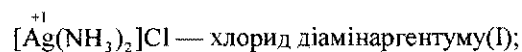
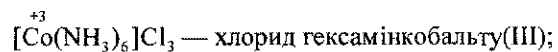
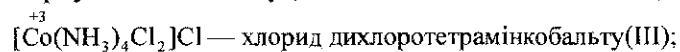
Деякі комплексні сполуки металів з органічними аміносполуками є біологічними каталізаторами — ферментами. Це гем крові, хлорофіл, вітамін B<sub>12</sub> тощо. Не виключено, що всі мікроелементи (Цинк, Купрум, Кобальт, Бор, Магній та ін.), без яких не можуть відбуватися процеси життєдіяльності, перебувають у живих тканинах у вигляді комплексних сполук.

Комплексні сполуки можуть бути не тільки солями, а й основами і кислотами. Такі основи і кислоти переважно поводять себе як сильні електроліти.

Назви комплексних сполук складаються з грецького числівника, яким позначають число лігандів, назви лігандів (NO<sub>2</sub><sup>-</sup> — нітро-, Cl<sup>-</sup> — хлоро-, O<sup>2-</sup> — оксо-, OH<sup>-</sup> — гідроксо-, NH<sub>3</sub> — амін-, аніони називають, додаючи до їхньої латинської назви закінчення «о», в абетковому порядку), потім нейтральні ліганди (вода — аква), назви йона-комплексоутворювача, використовуючи корінь його латинської назви і закінчення «-ам», після чого римськими цифрами зазначають ступінь окиснення йона-комплексоутворювача. Після позначення складу внутрішньої сфери комплексної сполуки називають катіони зовнішньої сфери. Нижче подано формули та назви сполук, що містять комплексний аніон:



Формули та назви сполук, що містять комплексний катіон, наведено нижче:

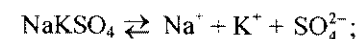


До комплексних солей дуже подібні так звані подвійні солі, до яких належать галуни K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> · Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> · 24H<sub>2</sub>O, KCr(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 12H<sub>2</sub>O тощо.

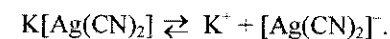
Подібно до подвійних солей, комплексні солі часто утворюються з двох простих і можуть бути зображені формулами, аналогічними формулам подвійних солей, наприклад:



Складні солі, які під час розчинення дисоціюють тільки на ті йони, що входили до складу сполук, з яких утворилася складна сіль, і при цьому жодні інші йони з новими властивостями не виникають, називаються *подвійними солями*, наприклад:



Комплексні солі дисоціюють з утворенням складних комплексних йонів:



Проте чітко розділити подвійні і комплексні солі неможливо. Адже комплексні йони, в свою чергу, також дисоціюють, хоч і незначною мірою. Кількісною характеристикою дисоціації комплексного йона є константа нестійкості, за величиною якої можна визначити, подвійною чи комплексною є дана сіль. Якщо  $K_{\text{нест}} > 10^{-1}$ , то таку сіль можна вважати подвійною.

#### § 11.4. ПРОСТОРОВА БУДОВА ТА ІЗОМЕРІЯ КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУК

А. Вернер був першим ученим серед хіміків кінця XIX ст., хто спробував пояснити просторову будову комплексних сполук. Він вірно передбачив, що комплексні сполуки з шістьма координаційними зв'язками побудовані у вигляді правильного октаедра, в центрі якого розміщений атом-комплексоутворювач, а у вершинах — ліганди. А. Вернер передбачив також існування плоскої квадратної структури комплексних сполук [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, [Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>. Передбачення вченого були підтверджені пізніше рентгеноструктурними дослідженнями.

Комплексні йони [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> та [BeF<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> мають тетраедричну структуру: чотири атоми Флуору рівновіддалено розміщені навколо центрального атома у вершинах тетраедра. Ця структура підтверджена рентгеноструктурним аналізом кристалів K[BF<sub>4</sub>] і Na<sub>2</sub>[BeF<sub>4</sub>].

Для комплексних сполук найхарактерніші координаційні числа 2, 4, 6. Їм відповідають такі геометричні конфігурації: координаційному числу 2 —

лінійна; координаційному числу 4 — плоска квадратна і тетраедрична; координаційному числу 6 — октаедрична, тригональна призма, плоский правильний шестикутник (рис. 48). У комплексних сполуках з координаційним числом 4 тетраедрична структура забезпечується  $sp^3$ -гібридизацією (наприклад, в йоні  $NH_4^+$ ), а квадратна —  $dsp^2$ - та  $d^2p^2$ -гібридизацією ( $[AuCl_4]^-$ ,  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$ ). У комплексних сполуках з координаційним числом 6 октаедрична структура зумовлена  $d^2sp^3$ - або  $sp^3d^2$ -гібридизацією.

З особливостями будови комплексних сполук пов'язано явище ізомерії. Відомо декілька видів ізомерії координаційних сполук: а) гідратна; б) йонізаційна; в) координаційна; г) *цис-транс*-ізомерія; д) дзеркальна.

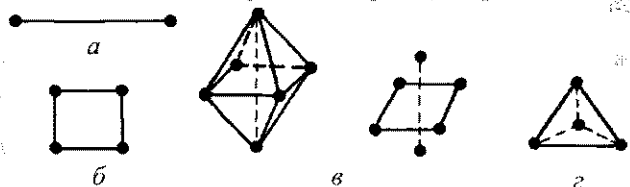
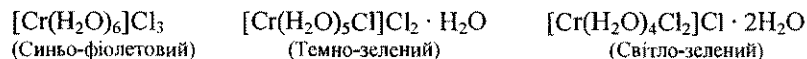


Рис. 48. Геометричні конфігурації комплексних сполук з координаційними числами 2, 4, 6: а — лінійна; б — плоска квадратна; в — октаедрична та її схематичне зображення; з — тетраедрична

*Гідратна* (сольватна) ізомерія простежується в разі переходу молекул води (розчинника) з внутрішньої сфери в зовнішню. Цей вид ізомерії найкраще виявляється у комплексних гідратах хрому(III). Наприклад:



*Йонізаційна* ізомерія визначається різним розподілом йонів у зовнішній і внутрішній сферах. Наприклад:



*Координаційна* ізомерія зумовлена переходом лігандів від одного комплексоутворювача до іншого. Здебільшого вона характерна для координаційних сполук, що містять комплексний катіон і комплексний аніон:



*Цис-транс*-ізомерія належить до просторової ізомерії, вона характеризується різним просторовим розміщенням одних і тих самих лігандів навколо центрального атома. Якщо всі ліганди однакові (рис. 49), то перестановка одного з них на місце іншого не змінює структуру комплексної сполуки. Якщо ліганди неоднакові, то можуть утворитися ізомери внаслідок різного

розміщення лігандів. Наприклад, сполука  $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$  існує в двох ізомерних формах (рис. 50). В одній ізомерній формі молекули  $NH_3$  розміщуються біля протилежних вершин октаедра (*транс*-ізомер), в іншій — біля сусідніх (*цис*-ізомер). Ці два ізомери відрізняються один від одного забарвленням, реакційною здатністю та іншими властивостями.

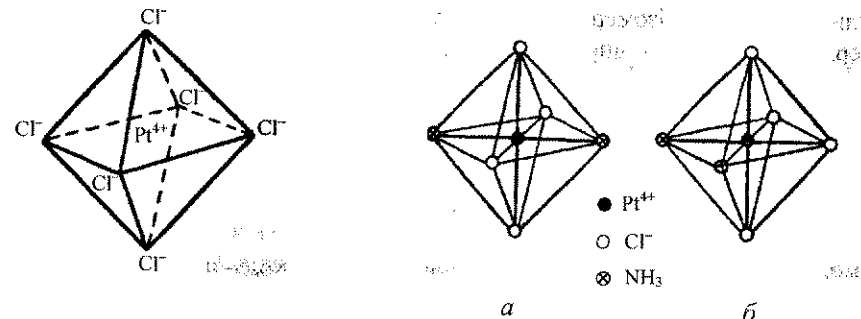


Рис. 49. Просторова будова комплексного йона  $[PtCl_6]^{2-}$

Рис. 50. Просторова будова ізомерів  $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ : а — *транс*-ізомер; б — *цис*-ізомер

У випадку *цис-транс*-ізомерії міцність зв'язку ліганда з центральним атомом залежить від природи іншого ліганда, що перебуває в *транс*-положенні відносно першого. Відомий вчений І. І. Черняєв експериментально визначив, що в ряду  $NO_2^-$ ,  $Vg^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NH_3$ ,  $H_2O$  при *транс*-положенні одного відносно іншого двох лігандів той, що розміщений зліва, сприяє виходу з внутрішньої сфери комплексної сполуки ліганда, який розміщений справа (*правило транс-впливу Черняєва*). Теоретично правило Черняєва ще недостатньо обґрунтовано, але воно має велике значення для здійснення направлено синтезу координаційних сполук. Згідно з цим правилом, можна передбачити, що під дією аміаку на  $[PtCl_4]^{2-}$  утворюється *цис*-ізомер  $[PtCl_2(NH_3)_2]$ , а під дією хлорид-іонів на  $[Pt(NH_3)_4]^{2+}$  — *транс*-ізомер.

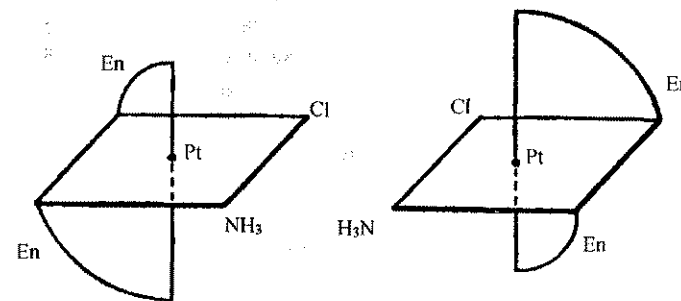


Рис. 51. Дзеркальні ізомери  $[Pt(En)_2CINH_3]^{3+}$

Існування дзеркальної (оптичної) ізомерії у 1911 р. довів А. Вернер. Дзеркальні ізомери один відносно одного є предмет і його дзеркальне відображення. Наприклад, комплексна сполука  $[\text{Pt}(\text{En})_2\text{ClNH}_3]^{3+}$  (En — етилендіамін) має два оптичних ізомери (рис. 51). *Оптично активними* речовинами називаються такі речовини, які здатні повертати площину поляризації світла. Один з оптичних ізомерів повертає площину поляризації світла вліво (*l*-ізомер, лівий), інший — вправо (*d*-ізомер, правий).



## § 11.5. ПРИРОДА ХІМІЧНОГО ЗВ'ЯЗКУ В КОМПЛЕКСНИХ СПОЛУКАХ

Утворення комплексних сполук пояснюють, виходячи з електростатичної теорії і теорії ковалентних зв'язків. Згідно з першою теорією, зв'язок між центральним атомом (йоном) і лігандами зумовлений електростатичним притяганням частинок і за своєю природою аналогічний йонному.

Для пояснення комплексоутворення друга теорія виходить з уявлення про електронні пари, що сполучають ліганди з атомом (йоном)-комплексоутворювачем так само, як і в звичайних атомних сполуках.

Між йонами внутрішньої і зовнішньої сфер існує йонний зв'язок. Хімічний зв'язок між центральним атомом і лігандами — ковалентний, утворений за обмінним і донорно-акцепторним механізмами.

Наприклад, зв'язок між зовнішньою і внутрішньою сферами в комплексній сполуці  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$  йонний. Дві молекули аміаку координуються йоном  $\text{Ag}^+$  за рахунок двох  $\sigma$ -зв'язків, утворених за донорно-акцепторним механізмом (молекули  $\text{NH}_3$  — донори, йон  $\text{Ag}^+$  — акцептор електрона). Під час утворення  $\sigma$ -зв'язків відбувається *sp*-гібридизація атомних орбіталей. Координаційне число визначається числом  $\sigma$ -зв'язків, утворених центральним атомом з лігандами за рахунок гібридизованих орбіталей.

Для визначення структури та природи зв'язку координаційних сполук велике значення має вивчення їхніх інфрачервоних (ІЧ) спектрів та магнітних властивостей. Вивчаючи ІЧ-спектри, можна встановити порядок приєднання складних лігандів (яким саме атомом вони приєднуються); за магнітною сприйнятливістю можна зробити висновок про розподіл електронів, а отже, і про характер зв'язку.

Так, вивчення магнітних властивостей солі  $\text{FeSO}_4$  показує, що її магнітний момент  $\mu = 4,9 M_B$  ( $M_B$  — магнетон Бора), отже, в цій солі є йони  $\text{Fe}^{2+}$ .

Магнітний момент  $K_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$   $\mu = 0$ , тобто в цій солі відсутні йони  $\text{Fe}^{2+}$ , і зв'язок  $\text{Fe—CN}$  ковалентний.

Згідно з методом валентних зв'язків (ВЗ), шість  $\text{CN}^-$ -груп координуються навколо атома Феруму за рахунок його  $3d^2$ -,  $4s$ - і  $4p^3$ -орбіталей. В йоні  $\text{Fe}^{2+}$ , який існував до утворення комплексної сполуки, під впливом активних донорних груп  $\text{CN}^-$  спарювались  $3d$ -електрони. Вільні  $3d^2$ -,  $4s$ - і  $4p^3$ -орбіталі заповнювались  $\sigma$ -донорними електронами ціанід-іонів. Тому комплексний йон  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  — діамагнітний.

Комплексна сіль  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$  парамагнітна, зв'язок  $\text{Fe—NH}_3$  слабкіший, ніж  $\text{Fe—CN}$ . Метод ВЗ пояснює парамагнітність сполуки  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{I}_2$ , допускаючи, що аміак приєднується до йона  $\text{Fe}^{2+}$  за участю  $4s$ -,  $4p^3$ - і  $4d$ -валентних орбіталей.

Отже, відмінність у магнітних властивостях комплексних йонів  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  і  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ , згідно з методом ВЗ, пояснюється відповідно внутрішньо- та зовнішньоорбітальним зв'язками лігандів з центральним йоном.

Метод ВЗ для дослідження комплексних сполук широко пропагував американський вчений Л. Полінг, якому за праці в цій галузі двічі було присуджено Нобелівську премію. Проте метод ВЗ не є досконалим і не спроможний пояснити багатьох реакцій комплексоутворення. Тому для пояснення структури комплексних сполук користуються також гіпотезою кристалічного поля та методом молекулярних орбіталей МО (методом МО ЛКАО).

Гіпотеза кристалічного поля ґрунтується на уявленні про електростатичну природу взаємодії лігандів з атомом-комплексоутворювачем. *Теорія кристалічного поля* розроблена фізиками Г. А. Бете, Дж. Ван Флеком та хіміками Г. Гартманом і Л. Оргелом. В Україні для пояснення властивостей координаційних сполук першим цю теорію застосував академік К. Б. Яцимирський.

Гіпотеза кристалічного поля, на відміну від простої йонної теорії, враховує різну просторову напрямленість *d*- та *f*-орбіталей і зумовлену цим різну зміну енергії *d*- або *f*-електронів катіона в електричному полі, яке створюють ліганди. Всі ліганди прирівнюються до негативно заряджених частинок. Гіпотеза кристалічного поля постулює взаємодію центрального атома з лігандами як гетерополярну і детально розглядає тільки електронний стан центрального позитивно зарядженого йона.

Теорія кристалічного поля змогла пояснити структуру великої кількості комплексних сполук, їхні оптичні і магнітні властивості, однак вона також не є досконалою.

Глибше і повніше, ніж гіпотеза кристалічного поля, пояснює властивості комплексних сполук відповідно до їх будови метод молекулярних орбіталей МО. Згідно з цим методом, в утворенні комплексних сполук однаково роль відіграють як центральний атом, так і ліганди. Метод МО до вивчення будови комплексних сполук вперше застосував у 1935 р. Дж. Ван Флек. Молекулярні орбіталі в комплексних сполуках утворюються за тим самим принципом і

мають такі самі властивості, як і в двоатомних молекулах. Відмінність полягає в тому, що у комплексних сполуках молекулярні орбіталі багатоцентрові. Метод молекулярних орбіталей в наш час є провідним у дослідженні комплексних сполук.

Великий внесок у розвиток теорії комплексоутворення, основи якої були закладені Д. І. Менделєєвим і А. Вернером, зробили російські вчені. Так, Д. О. Чугаєв вперше запропонував органічний реактив диметилглюксим для якісного виявлення Ніколу і Паладію, М. О. Ільїнський і Г. Кнорре запропонували для виявлення Кобальту і Феруму  $\alpha$ -нітрозоз- $\beta$ -нафтол. Ці праці започаткували новий напрям у розвитку комплексоутворення — вивчення комплексних сполук з органічними лігандами та їх практичне застосування.

Розробкою сучасної теорії комплексоутворення займалися також видатні російські та українські хіміки І. І. Черняєв, В. О. Плотников, Я. А. Фіалков, А. К. Бабко, А. М. Голуб та інші.

### Запитання для самоконтролю

1. Опишіть зовнішні ознаки комплексоутворення.
2. Поясніть основні положення координаційної теорії А. Вернера. Що таке координаційна емність ліганда?
3. Напишіть вирази констант нестійкості таких комплексних сполук:  $K_4[Fe(CN)_6]$  та  $[Cu(NH_3)_4]SO_4$ .
4. Якими фізико-хімічними методами можна дослідити структуру та природу комплексної сполуки?
5. Напишіть хімічні формули таких комплексних сполук: хлорид дихлоротетраамінокобальту(III), трифторотриаквахром(III), гексаціанокобальтат(III) натрію, гексафтороферат(III) калію.

## Розділ 12

### ЕЛЕМЕНТИ ПОБІЧНОЇ ПІДГРУПИ І ГРУПИ (ПІДГРУПА КУПРУМУ)

#### § 12.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ПІДГРУПИ КУПРУМУ

До побічної підгрупи І групи належать елементи Купрум Cu, Аргентум Ag і Аурум Au. Кожен з них у своєму періоді є передостаннім  $d$ -елементом. Отже, в зовнішньому електронному шарі атомів елементів підгрупи Купруму в

$(n-1)d$ -стані повинно знаходитись по дев'ять електронів. Оскільки цей підрівень близький до завершення, енергетично вигіднішим є перехід одного з  $s$ -електронів із зовнішнього шару в  $(n-1)d$ -стан. Тому атоми Cu, Ag, Au в зовнішньому електронному шарі містять по одному електрону, а в передостанньому — по 18 електронів ( $s^2p^6d^{10}$ ).

У разі збудження атомів Cu, Ag, Au в утворенні хімічного зв'язку можуть брати участь один або два  $d$ -електрони передостаннього електронного шару, оскільки завершення  $d$ -підрівня атомів цих елементів відбувається внаслідок переходу зовнішнього  $s$ -електрона, і повна стабілізація 18-електронної структури ще не досягається. Відповідно до цього елементи підгрупи Купруму виявляють ступені окиснення не тільки +1, а й +2 і +3. Для Купруму найхарактернішим є ступінь окиснення +2, для Аргентуму +1, для Ауруму +3 і навіть +5. Особлива стійкість ступеня окиснення атома Аргентуму +1 пояснюється відносно більшою міцністю конфігурації  $4d^{10}$ , оскільки ця конфігурація утворюється ще у попередника Аргентуму — Паладію.

У табл. 19 подано деякі властивості елементів підгрупи Купруму.

Таблиця 19. Деякі властивості елементів та простих речовин побічної підгрупи І групи

Назва елемента	Хімічний символ	Будова зовнішнього і передостаннього електронних шарів атома	Радіус атома, нм	Енергія йонізації $E \rightarrow E^+$ , еВ	Густина, г/см <sup>3</sup>	Температура плавлення, °С	Температура кипіння, °С	Стандартний електродний потенціал процесу $E^{2+} \rightarrow E$ , В
Купрум	Cu	$3s^23p^63d^{10}4s^1$	0,128	7,73	8,96	1083	2543	+0,34
Аргентум	Ag	$4s^24p^64d^{10}5s^1$	0,144	7,57	10,5	960,5	2167	+0,799
Аурум	Au	$5s^25p^65d^{10}6s^1$	0,144	9,23	19,3	1063	2880	+1,692

Хімічна активність елементів підгрупи Купруму невелика. З киснем реагує тільки мідь; благородні метали срібло і золото не взаємодіють з киснем навіть під час нагрівання. Всі елементи підгрупи Купруму (у водних розчинах) розміщені в ряду електрохімічних потенціалів після водню, тому вони не реагують з кислотами-неокисниками. Мідь і срібло розчиняються в нітратній і концентрованій сульфатній кислоті. Золото може розчинятися в гарячій концентрованій  $H_2SeO_4$ , однак кращими розчинниками для нього є насичений хлором розчин HCl і царська вода.

Зі збільшенням протонного числа елементів підгрупи Купруму їхня хімічна активність послаблюється. Отже, мідь є найактивнішим металом у своїй підгрупі, а золото — найпасивнішим.

Для елементів підгрупи Купруму, як і для елементів інших побічних підгруп, простежується стабілізація вищих їх ступенів окиснення зі збільшен-

ням протонного числа. Так, йони  $Au^+$  у водному розчині існують тільки у вигляді міцних комплексів, наприклад  $[Au(CN)_2]^-$ .

Для Купруму та його аналогів характерне комплексоутворення. Зв'язки метал — ліганд у комплексних сполуках цих металів значною мірою ковалентні.

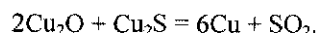
## § 12.2. КУПРУМ. ДОБУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК КУПРУМУ

Вміст Купруму у земній корі становить  $4,7 \cdot 10^{-3} \%$ . Купрум трапляється як у зв'язаному, так і у вільному стані. Маса найбільших самородків міді досягає сотень кілограмів. З природних сполук Купруму найбільше значення мають мінерали: мідний колчедан  $CuFeS_2$ , мідний блиск  $Cu_2S$ , куприт  $Cu_2O$ , малахіт  $(CuOH)_2CO_3$ . Природний Купрум складається з двох стабільних нуклідів:  $^{63}Cu$  (69 %) і  $^{65}Cu$  (31 %).

Купрум входить до складу тканин живих організмів. До 0,001 % Купруму виявлено у кістках і зубах тварин. Добрива, що містять Купрум, сприяють росту рослин.

Мідь добувають із сульфідних руд пірометалургійним способом. Це досить складний процес, який включає такі операції: випалювання, плавлення, конвертування, вогняне й електролітичне рафінування. Спочатку концентрат мідної сульфідної руди випалюють у механічних багатоподових печах. При цьому частина сульфіду феруму окиснюється. Оксиди металів (феруму, цинку тощо), які утворюються під час випалювання, відокремлюють у вигляді шлаку в процесі плавлення. Основний продукт плавлення — рідкий купферштейн, в якому міститься весь Купрум, подають у конвертер. Туди ж додають кварцовий пісок і крізь всю масу продувають повітря під тиском, при цьому у шлак переходять рештки заліза.

В результаті конвертування оксид купруму(I), що утворився, взаємодіє з рештками сульфіду купруму:



Таким способом добувають мідь із ступенем чистоти 95—97 %.

Для добування міді дуже високого ступеня чистоти метал конвертерного виплавлення піддають електрохімічному афінажу. Розчин  $CuSO_4$  є електролітом, як анод беруть неочищену мідь, а катодом служать пластинки чистої міді.

Гідрометалургійні методи добування міді ґрунтуються на селективному розчиненні мідних мінералів у розбавлених розчинах сульфатної кислоти або аміаку. Із добутих розчинів мідь витісняють залізом або виділяють електролізом. Щорічне світове виробництво міді досягає кількох мільйонів тонн.

Чиста мідь — м'який, блискучий метал червонуватого кольору, легко піддається прокатуванню в тонкі листи. Мідь має дуже високі електро- і теплопровідність, тому її широко застосовують в електротехніці (для виготовлення проводів і кабелів). З міді виготовляють різну промислову апаратуру: котли, перегонні куби тощо.

Кристали міді мають гранецентровані кубічні ґратки.

У газоподібному стані атоми Купруму частково сполучаються у молекули  $Cu_2$  (енергія дисоціації молекул становить 174,3 кДж/моль).

Завдяки високим тепло- й електропровідності, великому опору на розрив, хімічній стійкості, ковкості, хорошим ливарним якостям мідь широко використовується у промисловості. Близько 50 % усієї добутої міді йде на виготовлення проводів. Широко застосовуються також сплави міді, найважливішими з яких є латуні (сплави міді з 20—50 % цинку, а також іншими металами), бронзи (сплави міді з оловом, берилієм, алюмінієм та іншими металами) і мідно-нікелеві сплави.

Усі сплави міді мають високу стійкість проти атмосферної корозії.

Мідь — малоактивний метал, у ряду електрохімічних потенціалів вона стоїть після водню, отже, не здатна витіснити водень з розбавлених розчинів кислот.

Мідь легко розчиняється в нітратній кислоті:



У сполуках Купрум виявляє ступені окиснення +1 і +2, але характернішим для нього є ступінь окиснення +2. Сполуки Купруму зі ступенем окиснення +3 дуже нестійкі.

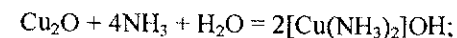
З воднем мідь безпосередньо не взаємодіє, з киснем утворює два оксиди — чорний  $CuO$  і червоний  $Cu_2O$ . Оксид купруму(II)  $CuO$  утворюється під час нагрівання міді до 400—500 °С за наявності кисню.  $CuO$  внаслідок нагрівання до температури понад 1100 °С розкладається на  $Cu_2O$  і  $O_2$ . Оксид купруму(II) зручно добувати термічним розкладанням основного карбонату купруму (малахіту):

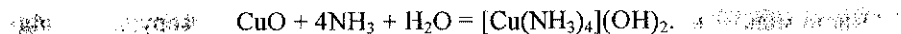


Оксид купруму(I)  $Cu_2O$  можна добути, додаючи до розчину  $CuSO_4$  луг і відновник (глюкозу, гідразин, гідроксиламін) під час нагрівання.

Оксид купруму(I) і купруму(II) з водою не взаємодіють, розчиняються у кислотах з утворенням солей Купруму(I) і Купруму(II).

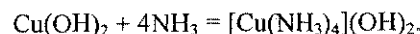
Оскільки для Купруму дуже стійкими є амінокомплекси, то  $Cu_2O$  і  $CuO$  легко розчиняються у водному розчині аміаку:



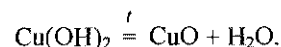


Під час сплавляння  $\text{CuO}$  з лугами утворюються темно-сині купрати  $\text{Me}_2\text{CuO}_2$ .

Під дією лугів на розчини солей Купруму(II) осаджується синій гідроксид  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Це слабка основа, що виявляє також слабкі амфотерні властивості, вона розчиняється в концентрованих розчинах лугів з утворенням яскраво-синіх розчинів тетрагідроксокупратів  $\text{Me}_2[\text{Cu}(\text{OH})_4]$  та аміаку з утворенням сильної комплексної основи  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$  — гідроксиду тетрамінкупруму(II):

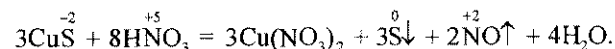


Всі солі Купруму(II), як солі слабкої основи, здатні сильно гідролізувати. Розчини солей Купруму(II) здебільшого мають кислу реакцію. З слабкими кислотами Купрум утворює основні солі.  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  під час нагрівання легко розкладається:



Мідь, як і її аналоги, краще сполучається з сіркою, ніж із киснем. У парі сірки мідь горить з утворенням чорного, не розчинного у воді сульфїду купруму(I)  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

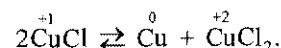
Під дією сірководню на розчинні солі Купруму(II) утворюється чорний осад сульфїду купруму(II)  $\text{CuS}$ . Осад не розчиняється в розбавлених розчинах хлоридної і сульфатної кислот, але розчиняється під час нагрівання в 2 н розчині  $\text{HNO}_3$ :



Найлегше мідь сполучається з галогенами, особливо з фтором.  $\text{CuI}_2$  розкладається в момент утворення:



Для похідних Купруму (I) характерні реакції диспропорціонування:



З галогенїдів Купруму(II) можна добути  $\text{CuF}_2$  — безбарвну, погано розчинну сіль, а також добре розчинні сполуки амфотерної природи — коричневий  $\text{CuCl}_2$  і чорний  $\text{CuBr}_2$ , які кристалізуються з водних розчинів у вигляді кристалогідратів  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  зелено-блакитного кольору і  $\text{CuBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  коричнево-зеленого кольору. Кристалогідрат  $\text{CuF}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  має блакитне забарвлення.

Бінарні сполуки Купруму(II) можуть утворювати як катіонні, так і аніонні комплекси.

Якщо на розчини галогенїдів Купруму(II) подіяти надлишком відповідних галогенїд-іонів, то можна простежити за зміною забарвлення. Так, зелене забарвлення розчину хлориду купруму(II) зі збільшенням концентрації хлорид-іонів переходить у жовте внаслідок утворення нейтральних  $[\text{CuCl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]$  та аніонних  $[\text{CuCl}_4]^{2-}$  комплексів. З таких розчинів можна виділити комплексні сполуки типу  $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$ .

Під дією надлишку аміаку на розчини, що містять йони  $\text{Cu}^{2+}$ , утворюються комплексні йони  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ . Темно-сині кристали  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  осідають внаслідок додавання до розчинів  $\text{CuSO}_4$  і аміаку  $\text{NH}_3$  етилового спирту, в якому комплексна сполука, що утворюється, мало розчинна.

Із солей Купруму(II) практично важливою є сіль  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  — мідний купорос. Під час нагрівання мідний купорос зневоднюється. Зневоднений  $\text{CuSO}_4$  — безбарвний. Мідний купорос застосовують у сільському господарстві для боротьби з шкідниками і хворобами рослин, у виробництві мінеральних фарб та органічних барвників, для електролітичного добування міді.

Сполуки Купруму отруйні.

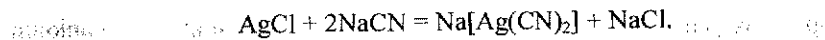
### § 12.3. АРГЕНТУМ. ДОБУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК АРГЕНТУМУ

Вміст Аргентуму у земній корі становить  $10^{-5}$  %. Проста речовина Аргентуму срібло у самородному стані трапляється рідко. У природі Аргентум існує у вигляді сульфїдних мінералів: аргентиту  $\text{Ag}_2\text{S}$ , піраргіриту  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ . З інших можна зазначити рожеве срібло  $\text{AgCl}$ . Аргентум має два стабільних природних нукліди:  $^{107}\text{Ag}$  (51,35 %) і  $^{109}\text{Ag}$  (48,65 %).

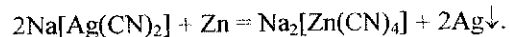
Більшу частину срібла добувають пірометалургійним способом під час нереробки руд, що містять невелику кількість Аргентуму. Срібло виділяють з неочищених металів (міді, свинцю тощо), в рудах яких завжди містяться домішки Аргентуму. Технічний метал очищають електролізом. Електролітом є нітрат аргентуму, катодом служать пластини з чистого срібла, анодом — технічний метал (афінаж).

Гідрометалургійний спосіб добування срібла застосовують рідше. Для вилучення срібла з руд та відходів інших виробництв сировину спочатку піддають хлоруючому випалюванню з  $\text{NaCl}$ , а потім діють на подрібнену масу розчином  $\text{NaCN}$  (за доступу повітря):





Після фільтрування срібло виділяють із ціанідного розчину за допомогою цинкового порошку:

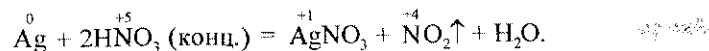


Чисте срібло — дуже м'який, в'язкий метал білого кольору, досить важкий, густина його становить  $10,5 \text{ г/см}^3$ . Кристали срібла мають гранецентровані кубічні ґратки. У газоподібному стані його атоми частково сполучені у молекули (енергія дисоціації молекул становить  $157,5 \text{ кДж/моль}$ ). Срібло краще, ніж інші метали, проводить теплоту й електричний струм.

Через м'якість чисте срібло майже не застосовується. Найширше використовуються його сплави з міддю. Срібні сплави застосовуються для виготовлення радіодеталей, лабораторного посуду, ювелірних виробів, монет.

Вміст срібла (золота) у сплаві зазначається пробою, яка ставиться на виробі. Метрична проба, яку застосовують у нашій країні, вказує, скільки одиниць маси дорогоцінного металу міститься в 1000 одиниць маси сплаву. Найпоширеніші вироби з срібла мають проби 800 і 875.

Срібло — малоактивний метал, в атмосфері кисню не окиснюється навіть під час нагрівання. Під впливом сірководню, який завжди є у повітрі, на поверхні срібла утворюється чорний наліт сульфиду аргентуму  $\text{Ag}_2\text{S}$ , внаслідок чого срібні вироби чорніють. Срібло не здатне витіснити водень із розчинів кислот. Розчиняється срібло в нітратній кислоті:

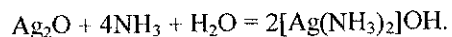


У результаті реакції утворюється нітрат аргентуму(I) — найпоширеніша сіль цього металу. Срібло утворює один ряд солей, розчини яких містять безбарвні йони  $\text{Ag}^+$ . Сполуки Аргентуму(II) дуже нестійкі. Під дією лугів на розчині солей Аргентуму випадає бурий осад оксиду аргентуму  $\text{Ag}_2\text{O}$ :



Випадання осаду  $\text{Ag}_2\text{O}$  зумовлено тим, що гідроксид аргентуму  $\text{AgOH}$  може існувати тільки в дуже розбавлених розчинах, під час виділення він розкладається на  $\text{Ag}_2\text{O}$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . Оксид аргентуму  $\text{Ag}_2\text{O}$  дещо розчинний у воді ( $0,01 \text{ г/л}$  за температури  $20^\circ\text{C}$ ), розчин має лужну реакцію. Очевидно, в розчині є молекули гідроксиду аргентуму  $\text{AgOH}$ , що є сильною основою. Це підтверджується тим, що солі Аргентуму(I) не гідролізують.

Для Аргентуму(I) характерне комплексоутворення, особливо міцними є амінокомплекси, тому  $\text{Ag}_2\text{O}$  добре розчиняється в розчинах аміаку з утворенням сильної комплексної основи:

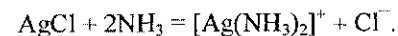


Сполука  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$  значно стійкіша, ніж  $\text{AgOH}$ , і за силою наближається до лугів. Це пояснюється зменшенням поляризаційної дії йона  $\text{Ag}^+$  на йони  $\text{OH}^-$  за рахунок екранування їх молекулами аміаку.

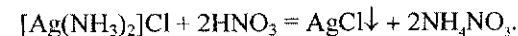
Крім оксиду аргентуму(I)  $\text{Ag}_2\text{O}$  відомі оксиди  $\text{AgO}$  і  $\text{Ag}_2\text{O}_3$ . Оксид  $\text{Ag}_2\text{O}$  — бурого кольору,  $\text{AgO}$  і  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  — чорного, добути їх можна тільки непрямим способом. Всі ці оксиди належать до солетворних. Кислотно-основна природа їх визначається загальним правилом: від  $\text{Ag}_2\text{O}$  до  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  посилюється кислотна функція, в той час як  $\text{Ag}_2\text{O}$  основний,  $\text{AgO}$  і  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  — амфотерні.

Під час нагрівання срібла з галогенами утворюються галогеніди. Галогеніди аргентуму, за винятком  $\text{AgF}$ , у воді не розчиняються. Галогеніди аргентуму, подібно до  $\text{NaCl}$ , мають кубічні кристалічні ґратки. Хлорид аргентуму забарвлений у білий колір,  $\text{AgBr}$  — у блідо-жовтий,  $\text{AgI}$  і  $\text{AgF}$  — у жовтий. У разі безпосереднього сполучення срібла з фтором утворюється тверда сполука  $\text{AgF}_2$  коричнево-чорного кольору.

Хлорид аргентуму утворюється у вигляді білого сирнистого осаду внаслідок взаємодії йонів Аргентуму з хлорид-іонами.  $\text{AgCl}$  не розчиняється у воді і кислотах, але добре розчиняється в аміаку з утворенням розчинного, досить стійкого ( $K_{\text{нест}} = 6,8 \cdot 10^{-8}$ ) комплексного йона  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ :



Під дією кислот аміакат аргентуму руйнується з утворенням стійкішого, порівняно з  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ , комплексного йона  $\text{NH}_4^+$  ( $K_{\text{нест NH}_4^+} = 5,4 \cdot 10^{-10}$ ):



$\text{AgCl}$  під час нагрівання помітно розчиняється в концентрованому розчині хлоридної кислоти і в концентрованих розчинах хлоридів лужних металів, ціаніду калію, тіосульфату натрію. Розчинність  $\text{AgCl}$  зумовлена утворенням комплексних йонів:  $[\text{AgCl}_3]^{2-}$ ,  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ .

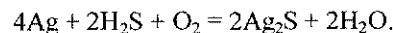
Бромід аргентуму  $\text{AgBr}$  не розчиняється у воді й нітратній кислоті, погано розчиняється в аміаку і добре у ціаніді калію і тіосульфаті натрію з утворенням аналогічних комплексів.

Жовтий йодид аргентуму  $\text{AgI}$ , на відміну від  $\text{AgCl}$ , не розчиняється в аміаку, оскільки  $\text{DP}_{\text{AgI}} = 8,5 \cdot 10^{-17}$ , але добре розчиняється в ціаніді калію і тіосульфаті натрію.

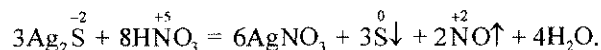
Галогеніди аргентуму на світлі розкладаються з виділенням вільного срібла. Світлочутливість галогенідів аргентуму використовується для приготування світлочутливих емульсій.

Найлегше срібло сполучається з сіркою. Найстійкішою сполукою Аргентуму є сульфід аргентуму(I)  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Він утворюється під час взаємодії йонів

$\text{Ag}^+$  з йонами  $\text{S}^{2-}$  у розчині, а також під час взаємодії срібла з сірководнем або іншими сульфуровмісними сполуками за наявності кисню:



Сульфід аргентуму не розчиняється в аміаку, ціанідах і тиосульфатах лужних металів ( $\text{DR}_{\text{Ag}_2\text{S}} = 5,9 \cdot 10^{-52}$ ), але розчиняється під час нагрівання в нітратній кислоті:



Сполуки Аргентуму легко відновлюються до вільного металу. За певних умов срібло виділяється у вигляді блискучого металу, що міцно закріплюється на поверхні реакційного посуду. В цьому полягає процес сріблення скла. Як відновники беруть різні органічні сполуки, зокрема формальдегід.

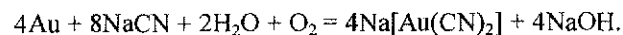
Йонам Аргентуму властиве пригнічування розвитку бактерій, вони здатні стерилізувати питну воду навіть за дуже низької концентрації ( $\sim 10^{-10}$  моль/л).

#### § 12.4. АУРУМ. ДОБУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК АУРУМУ

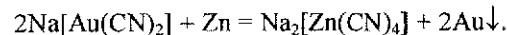
Вміст Ауруму у земній корі становить  $5 \cdot 10^{-7}$  %. Аурум трапляється у природі практично тільки в самородному стані у вигляді дрібних зерен, вкраплених у кварц. Золото, так само, як і срібло, трапляється в поліметалічних рудах. З природних сполук Ауруму найбільш відомий *калаверит*  $\text{AuTe}_2$ . Аурум — моноізотопний елемент.

Із золотих розсипів цей метал добувають відмиванням від пустої породи. Метод добування золота відмиванням ґрунтується на великій відмінності в густині  $\text{Au}$  і  $\text{SiO}_2$ . Досить часто відмивання здійснюють одночасно з амальгамуванням. Золото переводять в амальгаму (розчин  $\text{Au}$  в  $\text{Hg}$ ), що дає змогу легко відділити його спочатку від пустої породи, а потім і від ртуті (відгонкою останньої).

Широко застосовують хімічний спосіб вилучення золота із золотоносного піску, в якому його вміст в середньому становить 2—4 г/т. Цей метод, розроблений російським інженером П. Р. Багратіоном у 1843 р., ґрунтується на розчиненні золота в розчині ціаніду калію (натрію), внаслідок чого утворюється розчинний ціанідний комплекс:



Із добутого розчину золото витісняють цинком:



Щорічне світове виробництво золота становить тисячі тонн.

Золото — яскраво-жовтий, блискучий метал, має гранецентровані кубічні гратки, досить важке (густина  $19,3 \text{ г/см}^3$ ), м'яке, пластичне, плавиться за температури  $1063 \text{ }^\circ\text{C}$ . Із золота прокатують пластинки завтовшки до  $0,0002 \text{ мм}$ , з 1 г золота можна витягнути дріт завдовжки 3,5 км. Золото має високі тепло- й електропровідність (поступається тільки сріблу і міді).

Через велику м'якість золото, як правило, сплавляють з міддю і сріблом. Ці сплави використовуються в ювелірній справі (583 і 750 проби), для зубопротезування, у радіоелектроніці і виробництві ЕОМ (деталі радіоламп, струмопідводи в елементах ЕОМ).

З хімічної точки зору золото — малоактивний метал, через пасивність він називається благородним (як і срібло). Золото не окиснюється на повітрі навіть під час сильного нагрівання. В підгрупі Купруму золото є найпасивнішим металом. Кислоти не діють на золото, і навіть такий сильний окисник, як  $\text{HNO}_3$ , не розчиняє золото. Його можна розчинити в гарячому концентрованому розчині  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  і в царській воді (суміш  $\text{HCl}$  і  $\text{HNO}_3$ ), в насиченому хлором розчині хлоридної кислоти. Розчинення відбувається за рахунок окиснення золота й утворення аніонного комплексу  $[\text{AuCl}_4]^-$ :



У сполуках Аурум може виявляти ступені окиснення +1, +2, +3; найменш характерний для нього ступінь окиснення +2, найбільш характерний +3.

Добуто також сполуки Ауруму(V), зокрема  $\text{Cs}[\text{AuF}_6]$ .

Відомі оксиди ауруму: сіро-фіолетовий  $\text{Au}_2\text{O}$ , темно-зелений  $\text{AuO}$  і темно-коричневий  $\text{Au}_2\text{O}_3$ . Добути їх можна тільки непрямими способами.

Під дією лугів на розчини  $\text{AuCl}_3$  або  $\text{HAuCl}_4$  осаджується бурий гідроксид ауруму(III)  $\text{Au}(\text{OH})_3$ . У разі його висушування утворюється сполука  $\text{AuO}(\text{OH})$ , а в разі обережного нагрівання до  $140\text{—}150 \text{ }^\circ\text{C}$  — оксид  $\text{Au}_2\text{O}_3$ . Під час нагрівання до температури понад  $160 \text{ }^\circ\text{C}$  оксид ауруму(III) розкладається на  $\text{Au}$  і  $\text{O}_2$ . Гідроксид ауруму(III) — амфотерна сполука, яка під час взаємодії з лугами утворює гідроксоаурати:



Добуто сполуки, які погано розчиняються у воді  $\text{K}[\text{Au}(\text{OH})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$  (жовтого кольору) та  $\text{Ba}[\text{Au}(\text{OH})_4]_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (зеленого кольору).

Для Ауруму більш характерним є утворення тригалогенідів. Крім  $\text{AuCl}_3$  добуто  $\text{AuCl}_2$  під дією сухого хлору на порошок металу. Однак у разі надлишку хлору завжди утворюється  $\text{AuCl}_3$ . Можна добути бромід та йодид ауруму(III), однак вони менш стійкі, ніж  $\text{AuCl}_3$ .

Галогеніди, оксид і гідроксид ауруму(III) — типові амфотерні сполуки, в яких переважають кислотні властивості.



Значно стійкішими, ніж прості галогеніди, є комплексні солі Ауруму. Так,  $AuI_3$  легко розкладається, а за цих самих умов комплексна сіль  $K[AuCl_4]$  стійка.

Під дією галогеноводнів  $AuI_3$  утворюють досить сильні тетрагалогеноауратні кислоти типу  $H[AuCl_4]$ . Остання кислота відома у вигляді кристалогідрату  $H[AuCl_4] \cdot 4H_2O$ ; під назвою «золота кислота» її добувають випарюванням розчину золота у царській воді. Відомі також солі цієї кислоти, серед яких найпоширенішою є «золота» сіль  $Na[AuCl_4] \cdot 2H_2O$ .

З інших комплексних кислот і солей Ауруму відомі диселенатоауратна кислота  $H[Au(SeO_4)_2]$ , яка утворюється під час розчинення золота у гарячому концентрованому розчині  $H_2SeO_4$ , та погано розчинний кристалогідрат  $Ba[Au(OH)_4]_2 \cdot H_2O$  зеленого кольору. Добуто також дисульфатоаурат калію  $K[Au(SO_4)_2]$  жовтого кольору.

Існує ряд сполук Ауруму(I). Крім оксиду ауруму(I)  $Au_2O$  добуто  $AuCl$  та  $AuI$ . У водному розчині йони  $Au^+$  диспропорціонують на  $Au(III)$  і  $Au(0)$ , проте йони  $Au^+$  стійкі у ряді комплексних сполук, зокрема в сполуці  $[Au(CN)_2]^-$ .

Сполуки Ауруму є окисниками і відновлюються значно легше, ніж сполуки Аргентуму. Усі сполуки Ауруму легко розкладаються під час нагрівання з виділенням металічного золота. Розчинні сполуки Ауруму отруйні.

## § 12.5. ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ГОЛОВНОЇ І ПОБІЧНОЇ ПІДГРУП І ГРУПИ

Атоми елементів головної і побічної підгруп I групи мають однакову будову зовнішніх електронних шарів, тому всі вони здатні виявляти ступінь окиснення +1. Для елементів головної підгрупи I групи це єдино можливий ступінь окиснення, для елементів побічної, крім +1, можливі ступені окиснення +2, +3 і навіть +5.

Порівнюючи значення радіусів атомів елементів головної і побічної підгруп I групи (табл. 16 і 19), бачимо, що радіуси атомів лужних металів значно більші і збільшуються рівномірно із зростанням їхнього протонного числа. Маючи у зовнішньому електронному шарі лише по одному електрону, який перебуває на великій відстані від ядра, атоми лужних металів легко віддають цей електрон, тобто характеризуються низькими значеннями енергій іонізації. Активність лужних металів у підгрупі зростає зверху вниз. Лужні метали найактивніші з усіх елементів.

Елементи підгрупи Купруму належать до пасивних металів.

На відміну від лужних металів, хімічна активність елементів побічної підгрупи зростає знизу вверх, що також зумовлено особливостями електронної будови атомів.

Завдяки цим особливостям двохатомні молекули елементів підгрупи Купруму  $Cu_2$ ,  $Ag_2$ ,  $Au_2$  відносно стійкіші (енергії дисоціації їх відповідно дорівнюють 174,3; 157,5 і 210 кДж/моль) порівняно з молекулами  $K_2$ ,  $Rb_2$  і  $Cs_2$  (енергії дисоціації яких близько 40 кДж/моль). Це означає, що зв'язки, утворені за рахунок  $s$ -електронів, дають порівняно невеликий вигравш енергії, а міцність молекул  $Cu_2$ ,  $Ag_2$ ,  $Au_2$  зумовлюється наявністю двох додаткових  $\pi$ -зв'язків, утворених за рахунок вільних  $p$ -орбіталей і неподілених пар  $d$ -електронів.

У ряду електрохімічних потенціалів лужні метали розміщуються до водню, тому вони надзвичайно бурхливо взаємодіють з водою з виділенням водню ( $Rb$  і  $Cs$  — з вибухом). Рубідій і цезій здатні витіснити водень з води навіть за температури  $-108^\circ C$ .

Метали підгрупи Купруму в ряду електрохімічних потенціалів розміщуються після водню, вони не здатні витіснити водень з кислот, а золото не розчиняється навіть у нітратній кислоті.

Якщо лужні метали вже за звичайної температури окиснюються киснем повітря, то метали побічної підгрупи I групи (за винятком міді) не окиснюються киснем навіть під час нагрівання.

Для лужних металів не характерне комплексоутворення, а для елементів підгрупи Купруму комплексоутворення — досить характерна властивість, причому зв'язки метал — ліганд, що виникають у цих комплексних сполуках, значною мірою ковалентні.

На відміну від лужних металів, елементи підгрупи Купруму здатні утворювати як катіонні, так і аніонні комплекси.

Відмінністю в хімічних властивостях металів головної та побічної підгруп I групи визначаються і форми існування цих елементів у природі: лужні метали трапляються лише у вигляді сполук, а метали підгрупи Купруму як благородні метали існують також і в самородному стані.

### Запитання для самоконтролю

1. Назвіть спільні та відмінні властивості елементів головної і побічної підгруп I групи періодичної системи.
2. Як відмінність у хімічних властивостях металів головної і побічної підгруп I групи впливає на форми існування їх у природі?
3. Напишіть рівняння реакцій розчинення міді, срібла та золота в кислотах-окисниках і в царській воді.
4. Як використовують реакції комплексоутворення для промислового добування срібла і золота?

## ЕЛЕМЕНТИ ПОБІЧНОЇ ПІДГРУПИ ІІ ГРУПИ (ПІДГРУПА ЦИНКУ)

### § 13.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ПІДГРУПИ ЦИНКУ

До побічної підгрупи ІІ групи належать елементи Цинк Zn, Кадмій Cd, Меркурій Hg. Zn, Cd і Hg — повні аналоги, це останні *d*-елементи, кожен у своєму періоді. В атомах цих елементів повністю стабілізований  $d^{10}$ -підрівень передостаннього енергетичного рівня. Завдяки більш високому заряду ядер атомів елементів підгрупи Цинку, порівняно з передуючими в періодах атомами Cu, Ag, Au, зв'язок *d*-електронів у атомах Zn, Cd, Hg з ядром міцніший. Тому елементи підгрупи Цинку виявляють у сполуках ступінь окиснення не вищий, ніж +2.

У табл. 20 подано деякі властивості елементів побічної підгрупи ІІ групи.

Таблиця 20. Деякі властивості елементів та простих речовин побічної підгрупи ІІ групи

Назва елемента	Хімічний символ	Будова зовнішнього і передостаннього електронних шарів атома	Радіус атома, нм	Енергія іонізації $E \rightarrow E^+$ , еВ	Густина, г/см <sup>3</sup>	Температура плавлення, °С	Температура кипіння, °С	Стандартний електродний потенціал процесу $E^{2+} \rightarrow E$ , В
Цинк	Zn	$3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$	0,139	9,36	7,13	419,5	906	-0,763
Кадмій	Cd	$4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$	0,156	8,99	8,65	321,0	767	-0,403
Меркурій	Hg	$5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2$	0,160	10,44	13,55	-38,89	356,7	+0,850

Наявність  $d^{10}$ -підрівня на передостанньому енергетичному рівні атомів елементів підгрупи Цинку спричинена аномальна зміна радіусів їхніх атомів.

Активність елементів підгрупи Цинку збільшується знизу вгору.

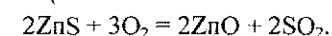
Особлива стійкість псевдоінертногазової  $6s^2$ -електронної конфігурації зумовлює дуже високий потенціал іонізації Меркурію, він вищий, ніж у всіх решти *d*-елементів. Цією особливістю Меркурію і пояснюється його істотна відмінність від Цинку і Кадмію. Так, на відміну від Цинку і Кадмію, існує ряд похідних йона  $Hg_2^{2+}$ , в яких атоми Меркурію сполучені між собою ковалентними зв'язками Hg—Hg, тобто знову виникає псевдоінертногазова конфігурація  $6s^2$ . Йони  $Hg_2^{2+}$  стійкі у водних розчинах.

### § 13.2. ЦИНК. ДОБУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ЦИНКУ

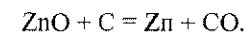
Вміст Цинку у земній корі становить  $2 \cdot 10^{-2}$  %. У вільному стані Zn як активний метал у природі не існує. Трапляється він у вигляді цинкової обманки ZnS, значно рідше — у вигляді мінералу галмею, або смітсоніту, ZnCO<sub>3</sub>. Цинк входить до складу деяких рослин (у подорожнику його ~0,02 %, у фіалці ~0,05 %). У людському організмі Цинк накопичується у зубах (~0,02 %). Цинк виявлено в складі панцирів деяких тварин, наприклад черепах.

Природний цинк — це суміш п'яти стабільних ізотопів з масовими числами 64, 66—68, 70.

Для добування цинку збагачений концентрат ZnS випалюють:



Оксид цинку, що утворився, відновлюють вуглецем:



Якщо цинкові руди містять невеликі кількості цинку, то їх переробляють гідрометалургійним способом. Руду, що містить ZnO, випалюють, а потім обробляють розбавленим розчином H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



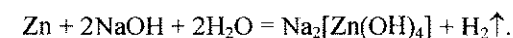
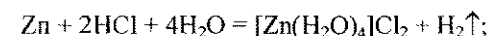
Добутий розчин ZnSO<sub>4</sub> піддають електролізу: на алюмінієвих катодах виділяється цинк, аноди виготовлені із свинцю, в процесі електролізу вони не руйнуються. Завдяки низькій температурі кипіння (906 °С) цинк можна очищати перегонкою.

Світовий видобуток цинку досягає кількох мільйонів тонн на рік.

Цинк — голубувато-сріблястий метал, досить м'який, крихкий, кристалізується в гексагональних ґратках, плавиться за температури 419 °С. Цинк на повітрі вкривається захисною плівкою (плівка містить і карбонат).

Цинк знаходить широке застосування. Ним вкривають поверхні залізних і сталевих виробів, його використовують для виготовлення сплавів (латуні, дюралю), друкарських кліше, гальванічних елементів. Цинк застосовується як відновник під час добування силіцію, бору.

Цинк, згідно з його розміщенням у ряду електрохімічних потенціалів, належить до хімічно активних металів, він легко розчиняється у кислотах і лугах:



Вода майже не діє на цинк, хоча він стоїть у ряду електрохімічних потенціалів до водню. Пояснюється це тим, що гідроксид цинку, який утворюється

на поверхні цинку під час взаємодії його з водою, практично не розчиняється у воді.

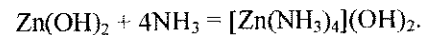
Під час нагрівання цинкового пилу в кисні цинк займається і горить зеленкувато-білим полум'ям з утворенням оксиду ZnO білого кольору. Оксид цинку досить стійкий проти дії води і повітря, тому його використовують як білу фарбу (цинкове білило), а також вводять до складу пудри. Значна кількість ZnO використовується у фармацевтичній промисловості для виготовлення присипок, гігієнічних паст, мазей. ZnO застосовується як катализатор синтезу органічних речовин.

Оксид цинку у воді не розчиняється, відповідний йому гідроксид Zn(OH)<sub>2</sub> можна добути непрямим способом під дією на розчинні солі Цинку лугів.

Zn(OH)<sub>2</sub>, як і ZnO,— амфотерна сполука. Взаємодіючи з розчинами лугів, утворює гідроксоцинкати (наприклад, Na<sub>2</sub>[Zn(OH)<sub>4</sub>]), під час сплавлення з лугами або основними оксидами — цинкати (Me<sub>2</sub>ZnO<sub>2</sub>).

Завдяки утворенню гідроксоцинкатів, а також згідно з положенням у ряду електрохімічних потенціалів, цинк взаємодіє з розчинами лугів із виділенням водню.

Цинк здатний до комплексоутворення. Особливо стійкими є комплексні аміакати цинку. Гідроксид цинку розчиняється в аміаку з утворенням комплексного йона [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>:

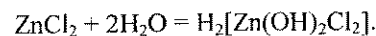


Внаслідок цієї реакції утворюється комплексна основа, яку за ступенем дисоціації можна віднести до лугів.

Цинк виявляє підвищену реакційну здатність до галогенів і сірки.

Галогеніди цинку добувають прямим синтезом, а також під час взаємодії оксиду цинку з галогеноводневими кислотами. Сполуки типу ZnI<sub>2</sub> добре розчиняються у воді за винятком ZnF<sub>2</sub>. Галогеніди цинку мають сольову природу і як солі слабкої кислоти у водних розчинах сильно гідролізують.

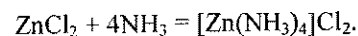
Хлорид цинку на повітрі розпливається, приєднуючи дві молекули води, і набуває властивостей кислоти:



Концентрований розчин хлориду цинку («травлена» хлоридна кислота) використовується для очищення поверхонь металів під час паяння.

Кислота H<sub>2</sub>[Zn(OH)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>] здатна розчиняти клітковину, тому концентровані розчини ZnCl<sub>2</sub> використовуються у виробництві рослинного пергаменту.

Під дією аміаку на галогеніди цинку утворюються амінокомплекси:



Прямим синтезом або під дією сірководню на розчини солей Цинку можна добути білий сульфід цинку ZnS. Він існує у двох кристалічних модифікаціях, використовується як складова частина малярської фарби ліпотон. ZnS у воді не розчиняється.

Завдяки акцепторній здатності йонів Zn<sup>2+</sup> Цинк утворює ряд комплексних сполук. Для комплексних сполук Цинку характерне координаційне число 4 і тетраедричне розміщення лігандів. Можуть утворюватись також комплексні сполуки Цинку з координаційним числом 6. Найбільш поширені аміакати та галогеніди цинку.

З аміаком і водою йони Цинку утворюють катіони [Zn(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, [Zn(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> та нейтральні [ZnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O], [ZnCl<sub>2</sub> · 2NH<sub>3</sub>] комплекси. Досить міцними є аквакомплексні Цинку. Саме тому з водних розчинів виділяються кристалогідрати розчинних солей Цинку: Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O, ZnSO<sub>4</sub> · 7H<sub>2</sub>O, ZnSO<sub>3</sub> · 7H<sub>2</sub>O тощо.

Із водних розчинів галогенідів та псевдогалогенідів цинку можна виділити комплексні солі K<sub>2</sub>[Zn(CN)<sub>4</sub>], Cs<sub>2</sub>[ZnCl<sub>4</sub>].

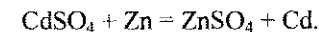
Слід зазначити, що здатність Цинку до комплексоутворення нижча, ніж його аналогів — Кадмію і Меркурію.

### § 13.3. КАДМІЙ. ДОБУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ КАДМІЮ

Вміст Кадмію у земній корі становить 1,3 · 10<sup>-5</sup> %. У вільному стані Кадмій не трапляється. Основний мінерал Кадмію — сульфід CdS, частіше Кадмій як домішка входить до складу поліметалічних руд.

Для Кадмію відомо вісім ізотопів з масовими числами 106, 108, 110—114, 116, з яких найпоширенішими є: <sup>112</sup>Cd (24,1 %) та <sup>114</sup>Cd (28,9 %). Ядра атомів Кадмію здатні активно поглинати теплові нейтрони.

Кадмій у промисловості добувають з відходів цинкового виробництва. Для цього їх обробляють сульфатною кислотою, а потім витісняють металічний кадмій з його сульфату цинком:



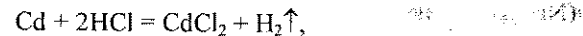
Металічний кадмій очищають від цинку, переплавляючи його під шаром розплавленого лугу, який з цинком утворює цинкат. Кадмій високого ступеня чистоти добувають вакуумною дистиляцією. Щорічне світове виробництво кадмію досягає десятків тисяч тонн.

Кадмій — сріблясто-білий метал, м'який, ковкий, в'язкий, кристалізується в гексагональних ґратках, плавиться за температури 321 °С. Кадмій стійкий проти дії повітря завдяки наявності оксидної плівки, що утворюється на поверхні металу.

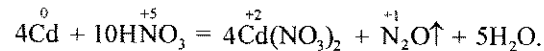
Кадмій використовується для нанесення захисних покриттів на поверхні залізних і сталених виробів. Кадмій, на відміну від цинку, стійкий проти дії лугів. Близько 10 % кадмію йде на виробництво сплавів. Кадмій завдяки великому поперечному перерізу захоплення нейтронів використовується для виготовлення аварійних стержнів для ядерних реакторів.

Кадмій досить активний метал, однак його активність нижча, ніж цинку. У сполуках Кадмій виявляє ступінь окиснення тільки +2.

Кадмій у лугах практично не розчиняється, а в кислотах розчиняється менш енергійно, ніж цинк. У розбавлених розчинах HCl і H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> кадмій розчиняється з виділенням водню досить повільно:



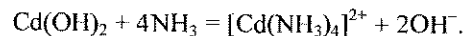
у розбавленому розчині нітратної кислоти — значно краще:



Під час нагрівання кадмій інтенсивно взаємодіє з активними неметалами. в атмосфері кисню горить з утворенням оксиду CdO, що має кристалічні ґратки типу NaCl, забарвлений у коричневий колір. Оксид кадмію у воді не розчиняється, добре розчиняється у кислотах з утворенням солей, виявляє основні властивості.

Солі Кадмію здебільшого безбарвні; більшість із них у воді не розчиняється, за винятком Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, CdSO<sub>4</sub>, CdI<sub>2</sub>.

Під дією лугів на розчинні солі Кадмію утворюється гідроксид кадмію Cd(OH)<sub>2</sub>, який виявляє основні властивості і, на відміну від Zn(OH)<sub>2</sub>, в лугах практично не розчиняється. Cd(OH)<sub>2</sub> дещо розчиняється в дуже концентрованих розчинах лугів, добре розчиняється в кислотах. NH<sub>4</sub>OH з йонами Cd<sup>2+</sup> утворює осад Cd(OH)<sub>2</sub>, здатний розчинитися в надлишку аміаку з утворенням досить стійкого безбарвного комплексного йона [Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>:



Здатність Кадмію до комплексоутворення вища, ніж Цинку. Для комплексних сполук Кадмію найхарактернішим є координаційне число 4 і тетраедричне розміщення лігандів. Проте Кадмій може також утворювати сполуки з координаційним числом 6. Йони Cd<sup>2+</sup> здатні утворювати аквакомплекс, однак для Кадмію стійкішими є аміакати, галогеніди і псевдогалогеніди.

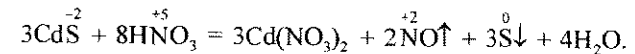
Завдяки здатності йонів Cd<sup>2+</sup> до утворення катіонних аквакомплексів типу [Cd(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> та [Cd(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>2+</sup> під час кристалізації розчинних солей Кадмію з водних розчинів утворюються кристалогідрати Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O, Cd(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> × × 6H<sub>2</sub>O, 3CdSO<sub>4</sub> · 8H<sub>2</sub>O.

Галогеніди кадмію можна добувати прямим синтезом, а також під дією на оксид кадмію галогеноводневих кислот. Галогеніди кадмію — слабкі електро-

літи. Хімічний зв'язок між атомами у молекулі галогеніду кадмію, як і взагалі в галогенідах елементів підгрупи Цинку, наближається до ковалентного. Безводні галогеніди CdI<sub>2</sub> добре приєднують аміак з утворенням сполуки CdI<sub>2</sub> · 2NH<sub>3</sub>. Проте в разі надлишку аміаку найлегше утворюються комплексні сполуки з координаційним числом 4 або 6: [Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]F<sub>2</sub>, [Cd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]Br<sub>2</sub>.

Під дією ціаніду калію на розчин солі Кадмію утворюється білий осад ціаніду кадмію Cd(CN)<sub>2</sub>, який здатний розчинитися у надлишку реактиву з утворенням досить міцного комплексного йона [Cd(CN)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> (K<sub>нест</sub> = 1,4 · 10<sup>-19</sup>).

Сульфід кадмію CdS, що має жовте забарвлення, можна добути прямим синтезом (Кадмій має більшу спорідненість до Сульфуру, ніж до Оксигену) або під дією H<sub>2</sub>S на розчини солей Кадмію. CdS не взаємодіє з розбавленими розчинами кислот. Сульфід кадмію розчиняється в гарячих хлоридній і сульфатній кислотах, найлегше розчиняється під час нагрівання в нітратній кислоті:



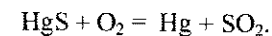
Сульфід кадмію вважається найкращою жовтою фарбою. Розчинні сполуки Кадмію отруйні.

### § 13.4. МЕРКУРІЙ. ДОБУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ РТУТІ

Вміст Меркурію у земній корі становить 8,3 · 10<sup>-6</sup> %. Меркурій зрідка трапляється у вільному стані, а також у вигляді сульфідного мінералу червоного кольору — кіноварі HgS.

Відомо сім природних стабільних ізотопів Меркурію з масовими числами 196, 198—202, 204, найпоширенішими з яких є <sup>200</sup>Hg (23,1 %) та <sup>202</sup>Hg (29,8 %).

Ртуть добувають випалюванням кіноварі:



Металічна ртуть утворюється відразу ж, оскільки HgO — сполука нестійка. Ртуть очищають від домішок промиванням 20%-м розчином HNO<sub>3</sub>; домішки (крім Au і Ag) переходять у розчин. Ртуть високого ступеня чистоти добувають вакуумною дистиляцією або електролізом.

Світове виробництво ртуті становить близько 10 тис. т на рік.

Ртуть — єдиний метал, що за кімнатної температури перебуває у рідкому стані (температура плавлення -38,8 °C), вона має сріблястий блиск, легка. *Пара ртуті дуже отруйна; при роботі з ртуттю слід бути дуже обережним!*

Ртуть здатна розчиняти багато металів з утворенням рідких або твердих сплавів — *амальгам*. Часто під час взаємодії металів з ртуттю утворюються

хімічні сполуки — *інтерметаліди*. Натрій з ртуттю утворює сім сполук різного складу.

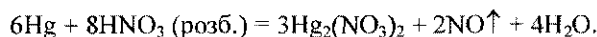
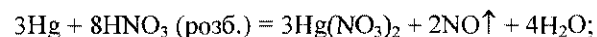
Унікальні властивості ртуті роблять її надзвичайно важливою в ряді галузей техніки і в наукових дослідженнях. Багато ртуті витрачається для добування лугів і хлору (електроліз NaCl з ртутним катодом).

Амальгами натрію широко застосовують як відновник, амальгами срібла й олова — для пломбування зубів. Оскільки залізо з ртуттю амальгам не утворює, її можна зберігати в сталевому посуді.

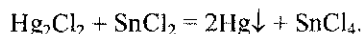
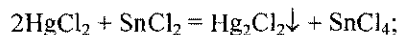
За властивостями ртуть сильно відрізняється від цинку і кадмію. З металів підгрупи Цинку ртуть найменш активна. Внаслідок особливої стійкості  $6s^2$ -електронної конфігурації зовнішнього електронного шару атомів Меркурію потенціал йонізації його атомів дуже високий. Тому на відміну від Цинку і Кадмію сполуки Меркурію здебільшого малостійкі. Меркурій — єдиний елемент, що утворює кластерний (багоядерний) катіон  $Hg_2^{2+}$ , стійкий у водному розчині. Меркурій у сполуках, на відміну від Цинку і Кадмію, виявляє ступені окиснення +1 і +2. Сполуки зі ступенем окиснення +1 містять катіон  $Hg_2^{2+}$ .

На противагу сполукам Цинку, які не дуже отруйні, сполуки Меркурію надзвичайно отруйні!

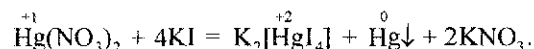
Ртуть у ряду електрохімічних потенціалів розміщена після водню, отже, вона здатна розчинятися тільки в кислотах-окисниках. У цьому разі можуть утворюватись похідні як Hg(II), так і Hg(I):



Сполуки Меркурію легко відновлюються. Під час відновлення  $Hg^{2+}$  спочатку утворюється  $Hg_2^{2+}$ , а потім Hg<sup>0</sup>:



Деякі сполуки Меркурію, що містять катіон  $Hg_2^{2+}$ , нестійкі і в момент утворення відразу ж переходять у суміш сполук Меркурію(II) і високодисперсної ртуті. Наприклад:



Гідроксид меркурію(II) — сполука нестійка і розкладається на оксид меркурію(II) і воду. HgO — основний оксид, однак його основні властивості виражені слабо. Тому більшість солей Меркурію(II) здатні гідролізувати.

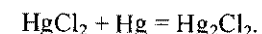
Порівняно з цинком і кадмієм, ртуть окиснюється гірше. Під час нагрівання ртуті до 300 °С в атмосфері кисню утворюється оксид меркурію(II) HgO, що має червоне забарвлення. За вищої температури HgO починає розкладатись на ртуть і кисень.

Однією з особливостей Меркурію є те, що для нього не відомі гідроксиди: під дією лугів на розчини солей Меркурію(I) утворюється осад Hg<sub>2</sub>O, а на розчин солей Меркурію(II) — HgO.

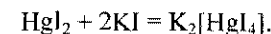
Ртуть, як і її аналоги, виявляє підвищену активність до дії галогенів. У разі безпосередньої взаємодії ртуті з галогенами утворюються галогеніди HgG<sub>2</sub> (Hg<sub>2</sub>G<sub>2</sub>).

Хлорид меркурію(II), або сулема, HgCl<sub>2</sub> — це безбарвна речовина, яка порівняно мало розчиняється у холодній воді (6,6 г в 100 г H<sub>2</sub>O за температури 20 °С) і добре у киплячій (58 г в 100 г H<sub>2</sub>O). У молекулах галогенідів меркурію, як і в молекулах інших сполук, досить велика частка ковалентного зв'язку. Сулема HgCl<sub>2</sub> легко сублімується. Хлорид меркурію(II) має молекулярні ґратки. На відміну від більшості солей інших металів, HgCl<sub>2</sub> є слабким електролітом, водні розчини цієї сполуки погано проводять електричний струм, гідролізують незначною мірою. Слабкими електролітами є також інші солі Меркурію(II), а Hg(CN)<sub>2</sub> взагалі неелектроліт.

Хлорид меркурію(I), або каломель, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, на відміну від HgCl<sub>2</sub>, у воді не розчиняється. Його добувають у вигляді білого порошку під час нагрівання суміші HgCl<sub>2</sub> з ртуттю:



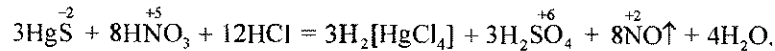
Під дією йодиду калію на солі Меркурію(I) утворюється **оранжево-червоний осад йодиду меркурію(II) HgI<sub>2</sub>**, який розчиняється у надлишку йодиду калію з утворенням безбарвної комплексної солі K<sub>2</sub>[HgI<sub>4</sub>]:



Аналогічні комплексні сполуки утворює Меркурій(II) з йонами CN<sup>-</sup> і SCN<sup>-</sup>. Галогенідні і псевдогалогенідні комплексні сполуки Меркурію надзвичайно міцні. Найвищу здатність до комплексоутворення з галогенід- та псевдогалогенід-йонами виявляє Меркурій (порівняно з його аналогами).

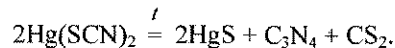
Особливо активно ртуть взаємодіє з сіркою. Реакція відбувається навіть на холоді. Це можна пояснити великою міцністю зв'язку Hg — S і рідким агрегатним станом ртуті, що полегшує контакт з сіркою. Тому для зв'язування дрібних часточок розлитой ртуті на якійсь поверхні її обробляють сірчистим цвітом.

Сульфід меркурію HgS — досить стійка сполука. Вона не розчиняється в хлоридній кислоті, розчиняється тільки в царській воді під час кип'ятіння або в хлоридній кислоті за наявності окисника. Розчинення в царській воді відбувається внаслідок утворення стійкого хлорокомплексу [HgCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>:



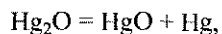
Роданід (тіоціанат) амонію з солями Меркурію(II) утворює білий осад роданіду (тіоціанату) меркурію  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ . Осад розчиняється у надлишку роданіду амонію з утворенням комплексної сполуки  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ .

Своєрідна реакція відбувається під час нагрівання роданіду (тіоціанату) меркурію(II):

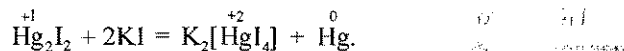


Якщо запалити сіль  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ , починає утворюватися й горіти сірко-вуглець, а теплота, що виділяється при цьому, викликає розкладання решти солі.  $\text{HgS}$ , що має чорне забарвлення, і  $\text{C}_3\text{N}_4$ , забарвлений у жовтий колір, виділяються у вигляді дуже об'ємної пухкої маси незвичайної форми («фараонові змії»).

Порівнюючи катіони  $\text{Hg}^{2+}$  і  $\text{Hg}_2^{2+}$  за їх здатністю до комплексоутворення, легко помітити, що для  $\text{Hg}^{2+}$  вона значно вища, тому сполуки Меркурію(I) менш стійкі, ніж сполуки Меркурію(II). Під дією окисників вони легко переходять у сполуки Меркурію(II), а під час нагрівання або під дією надлишку активних лігандів піддаються диспропорціонуванню. Так, оксид меркурію(I)  $\text{Hg}_2\text{O}$  частково розкладається вже за звичайної температури:



а під дією надлишку йодиду калію на осад  $\text{Hg}_2\text{I}_2$  відбувається реакція



Солі Меркурію(I) найкраще зберігаються у сухому вигляді. У розчині їх можна зберегти лише разом з металічною ртуттю.

### § 13.5. ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ГОЛОВНОЇ І ПОБІЧНОЇ ПІДГРУП II ГРУПИ

Атоми елементів головної та побічної підгруп II групи мають у зовнішньому електронному шарі по два електрони. Отже, в сполуках елементи обох підгруп виявляють ступінь окиснення +2 (Меркурій також +1). Крім того, невелика кількість електронів у зовнішньому електронному шарі атомів вказує на те, що всі елементи головної і побічної підгруп II групи є металами.

Порівнюючи величину радіусів атомів елементів обох підгруп II групи (див. табл. 17 і 20), легко помітити, що вони значно більші в атомів елементів головної підгрупи II групи. Величини енергій йонізації атомів елементів

головної підгрупи II групи значно менші. Отже, Берилій та його аналоги належать до активних металів. Активність елементів головної підгрупи II групи зі збільшенням їхніх протонних чисел зростає.

Наявністю  $d^{10}$ -підрівня на передостанньому енергетичному рівні атомів елементів підгрупи Цинку зумовлена аномальна зміна радіусів атомів, що є причиною збільшення хімічної активності елементів знизу вгору.

Метали підгрупи Цинку значно пасивніші, ніж елементи підгрупи Берилію, особливо ртуть. За звичайних умов вода на них не діє. З розбавлених розчинів кислот тільки цинк, і значно гірше кадмій, здатні витіснити водень. Ртуть належить до дуже пасивних металів, стоїть у ряду електрохімічних потенціалів після водню, розчиняється тільки в кислотах-окисниках.

Висока акцепторна здатність катіонів  $\text{Me}^{2+}$  елементів підгрупи Цинку зумовлена досить малими радіусами їхніх атомів. Завдяки цьому в сполуках Цинку, Кадмію та Меркурію зв'язок наближається до ковалентного.

Комплексоутворення для катіонів елементів головної підгрупи II групи значно менш характерне, ніж для катіонів елементів побічної підгрупи.

За технічними ознаками метали головної підгрупи II групи можна віднести до легких, а метали побічної — до важких.

### Запитання для самоконтролю

1. Дайте порівняльну характеристику елементів головної і побічної підгруп II групи.
2. Чим зумовлена аномальна зміна радіусів атомів елементів побічної підгрупи II групи? Як це впливає на їхні властивості?
3. Як змінюється розчинність сульфідів елементів підгрупи Цинку? Напишіть рівняння реакції розчинення сульфиду меркурію у царській воді.
4. Напишіть рівняння реакцій розчинення оксидів цинку, кадмію, меркурію в аміаку.

## Розділ 14

### ЕЛЕМЕНТИ ПОБІЧНОЇ ПІДГРУПИ III ГРУПИ

#### § 14.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ПОБІЧНОЇ ПІДГРУПИ III ГРУПИ

До елементів побічної підгрупи III групи належать Скандій Sc, Ітрій Y, Лантан La і лантаніди, Актиній Ac і актиноіди. Ця підгрупа є найбільшою.

Атоми елементів підгрупи Скандію (Sc, Y, La, Ac) мають незавершений передостанній електронний шар, у ньому перебуває лише один  $d$ -електрон.

У зовнішньому шарі — 2 електрони. Лантаноїди й актиноїди характеризуються заповненням *f*-підрівня третього з кінця рівня. Оскільки в зовнішньому електронному шарі атомів цих елементів перебуває мала кількість електронів, елементи підгрупи є металами.

Скандій та його аналоги (кожен у своєму періоді) є першими *d*-елементами, тобто в їхніх атомах починає заповнюватися *d*-підрівень передостаннього рівня. Наявність лише одного електрона в *d*-стані і двох *s*-електронів у зовнішньому електронному шарі зумовлює у Скандію та його аналогів сталий ступінь окиснення +3.

Від Скандію до Ітрію і Лантану стійке координаційне число для цих атомів збільшується. Так, якщо для Скандію характерне координаційне число 6, то для Ітрію і Лантану воно становить відповідно 8 і 9. Ця помітно виражена тенденція до виявлення високих координаційних чисел — основна відмінність стереохімії *d*-елементів 5- і 6-го періодів від стереохімії *d*-елементів 4-го періоду. У міру збільшення числа валентних електронів і числа вільних валентних орбіталей в атомі тенденція до збільшення величини стійких координаційних чисел посилюється.

Чотирнадцять *f*-елементів із протонними числами від 58 до 71, що розміщені в періодичній системі після Лантану, дуже подібні один до одного за своїми фізичними і хімічними властивостями. Ці елементи утворюють родину лантаноїдів. Лантаноїди разом з елементами підгрупи Скандію називають також *рідкісноземельними елементами*. Лантаноїди часто позначають загальним символом Ln, а рідкісноземельні елементи — РЗЕ.

Чотирнадцять *f*-елементів із протонними числами 90—103, що розміщені у періодичній системі після Актинію і характеризуються дуже подібними властивостями, називаються *актиноїдами* і також становлять окрему родину.

## § 14.2. ЕЛЕМЕНТИ ПОБІЧНОЇ ПІДГРУПИ ІІІ ГРУПИ

Вміст елементів побічної підгрупи ІІІ групи земної кори становить Sc —  $6 \cdot 10^{-4}$ , Y —  $2,8 \cdot 10^{-3}$ , La —  $1,3 \cdot 10^{-3}$ , Ac —  $5 \cdot 10^{-9}$  %. Ці елементи трапляються тільки у вигляді сполук і всі разом. Найважливішими мінералами рідкісноземельних металів є монацит — ортофосфати РЗЕ та торію (Ln, Th)PO<sub>4</sub>, бастнезит — фторокарбонат РЗЕ (Ce, La)CO<sub>3</sub>F. Відомо багато інших мінералів, що містять РЗЕ і Скандій.

Вважається, що рідкісноземельні елементи в живих організмах виконують таку саму роль, як і Кальцій. У ґрунті їх вміст досягає 0,24 %, з ґрунтів РЗЕ надходять у рослини (підвищений вміст їх виявлено у цукровому буряку, чорниці, люпині, різних водоростях тощо). Ці елементи потрапляють в організм людини і тварин з рослинною їжею. Скандій виявлено у мозку людини. У крові, кістках і молоці тварин виявлено, крім Скандію, лантаноїди.

Переробка руд з метою добування чистих металів рідкісноземельних елементів дуже складна, вона пов'язана з трудомісткими операціями — збагаченням руд і наступною їх переробкою різними хімічними методами з метою добування проміжних продуктів Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub> або MeF<sub>3</sub>.

Металічні Sc, Y, La добувають металотермічним відновленням сполук MeCl<sub>3</sub> і Me<sub>2</sub>O<sub>3</sub> магнієм. Іноді для добування цих металів застосовують електроліз розплавів їхніх фторидів або хлоридів.

Оскільки відокремити лантан від інших РЗЕ досить важко, то часто добувають сплав усіх рідкісноземельних елементів, у якому переважають лантан і церій. Оскільки такий матеріал є сумішшю металів, його називають *мішметалом*.

Ітрій, лантан і актиній — це сріблясто-білі метали, скандій має жовтуватий відтінок. La і Ac на повітрі швидко тьмяніють, вкриваючись плівкою гідроксидів; Sc і Y не змінюються на повітрі.

Метали Sc, Y, La, Ac характеризуються ковкістю, низькою твердістю та високими температурами плавлення. Їм властива парамагнітність, вони є добрими провідниками теплоти й електричного струму. Найвищу електропровідність має скандій, нижчу — ітрій, лантан. В табл. 21 подано деякі властивості Скандію та його аналогів.

Таблиця 21. Деякі властивості елементів та простих речовин побічної підгрупи ІІІ групи

Назва елемента	Хімічний символ	Будова зовнішнього і передостаннього електронних шарів атома	Радіус атома, нм	Радіус йона E <sup>3+</sup> , нм	Енергія йонізації E → E <sup>3+</sup> , еВ	Густина, г/см <sup>3</sup>	Температура плавлення, °С	Температура кипіння, °С
Скандій	Sc	3s <sup>2</sup> 3p <sup>6</sup> 3d <sup>1</sup> 4s <sup>2</sup>	0,164	0,083	6,56	3,02	1539	~2850
Ітрій	Y	4s <sup>2</sup> 4p <sup>6</sup> 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	0,181	0,097	6,22	4,48	1528	~3300
Лантан	La	5s <sup>2</sup> 5p <sup>6</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	0,187	0,104	5,58	6,16	920	3450
Актиній	Ac	6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	0,203	0,111	5,1	10,1	1040±50	~3300

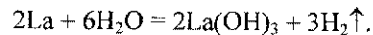
Для цих елементів характерним є ступінь окиснення +3. Перші потенціали йонізації металів підгрупи Скандію малі: 5,58 (La) — 6,56 еВ (Sc). Другі і треті також не дуже високі. Отже, ці метали здатні легко утворювати йони E<sup>3+</sup>, тому і зв'язки, утворені ними з іншими елементами, мають високу частку йонності.

Прості речовини скандій та його аналоги за хімічною активністю поступаються лише лужним і лужноземельним металам. У ряду Sc—Y—La—Ac активність елементів помітно зростає. Під час нагрівання всі ці метали здатні реагувати з більшістю неметалів, а в разі сплавлення — з металами. У разі нагрівання до 300—400 °С вони сполучаються навіть з воднем з утворенням

гідридів  $EH_3$  і  $EH_2$ . Гідриди металів підгрупи Скандію стійкі і мають сольовий характер.

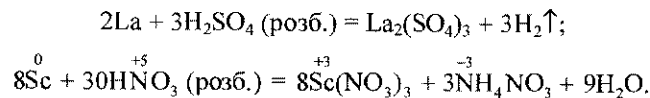
Під час нагрівання на повітрі Sc, Y, La, Ac легко займаються, утворюючи оксиди  $E_2O_3$ ; під час горіння цих металів в атмосфері кисню виділяється велика кількість теплоти (внаслідок згорання 1 моль атомів Лантану виділяється 928 кДж теплоти).

У ряду електрохімічних потенціалів скандій та його аналоги розміщені далеко попереду водню ( $\varphi_{1,a}^0 = -2,24$  В), тому лантан вже за звичайної температури здатний розкладати воду



Скандій з водою не реагує (на його поверхні є захисна плівка).

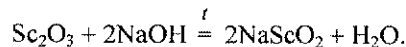
Всі метали підгрупи Скандію легко взаємодіють з кислотами-неокисниками з виділенням водню, а з розбавленим розчином  $HNO_3$  утворюють нітрат амонію:



Сполуки  $E(III)$  — найчастіше є білими кристалічними речовинами. Координаційні числа їх високі. Так, координаційне число  $La(III)$  в кристалах  $LaCl_3$  і  $La(OH)_3$  дорівнює 9, а в кристалі  $LaN$  — 8.

У воді розчиняються нітрати, сульфати, галогеніди (крім  $EF_3$ ) елементів підгрупи Скандію, погано розчиняються гідроксиди, карбонати, фосфати, фториди, фторосилкати тощо. Розчинність сульфатів елементів у ряду Sc—Y—La—Ac швидко зменшується. З водних розчинів виділяються кристалогідрати цих елементів зі змінним вмістом води:  $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 5H_2O$ ,  $Y_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$ ,  $La_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ .

Оксиди  $E_2O_3$  — тугоплавкі білі кристалічні речовини, які утворюються під час нагрівання металів з киснем або в разі прожарювання  $E(OH)_3$ . У ряду Sc—Y—La—Ac основні властивості оксидів зростають.  $Sc_2O_3$  виявляє деякі ознаки амфотерності. Так, внаслідок сплавлення  $Sc_2O_3$  з лугами утворюється метаскандіат:

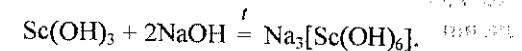


Оксиди  $Y_2O_3$  і  $La_2O_3$  майже не виявляють амфотерних властивостей.

Відповідні гідроксиди  $E(OH)_3$  утворюються під час взаємодії солей  $E(III)$  з розчинами лугів.

У ряду  $Sc(OH)_3$ — $Y(OH)_3$ — $La(OH)_3$ — $Ac(OH)_3$  посилюються основні властивості гідроксидів і зростає їх розчинність у воді.  $Sc(OH)_3$  — амфотер-

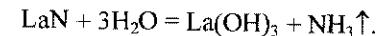
ний, а  $La(OH)_3$  — досить сильна основа. Солі Скандію гідролізують значною мірою, а солі Лантану не гідролізують. Подібність  $Sc(OH)_3$  до  $Al(OH)_3$  виявляється в реакції, яка відбувається у розчині:



У ряду  $ScF_3$ — $YF_3$ — $LaF_3$ — $AcF_3$  посилюються основні властивості галогенідів. Утворювати комплексні галогеніди здатний тільки  $ScF_3$ , для якого відомі фтороскандіати  $Me_3[ScF_6]$ ,  $Me_2[ScF_5]$ ,  $Me[ScF_4]$ .

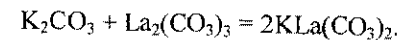
Сульфіді скандію та його аналогів  $E_2S_3$  утворюються під час нагрівання цих металів із сіркою. Відомі також і оксосульфіді цих елементів  $E_2O_2S$ .

Під час взаємодії металів підгрупи Скандію з азотом утворюються нітриди  $EN$ . Нітриди ітрію і лантану здатні розкладатися водою:



Взаємодією оксиду лантану  $La_2O_3$  з вуглецем за високої температури добуто карбід лантану  $LaC_2$ , який легко розкладається водою з утворенням гідроксиду лантану, водню, ацетилену та інших вуглеводнів.

Подібно до Алюмінію, Скандій та його аналоги утворюють подвійні солі. Утворенням подвійних солей пояснюється розчинення карбонатів скандію та його аналогів в насичених розчинах карбонатів лужних металів і амонію:



Елементи Sc, Y, La, Ac здатні до комплексоутворення. В межах підгрупи їх координаційні числа зростають (для Sc к. ч. = 6, для Y і La — 8 і 9). Солі цих елементів  $EF_3$ ,  $E_2(SO_4)_3$ ,  $E_2(CO_3)_3$ ,  $E_2(C_2O_4)_3$ ,  $E(NO_3)_3$  утворюють з відповідними солями лужних металів координаційні сполуки типу:  $Me_n[EF_{n+3}]$  ( $n = 1, 2, 3$ );  $Me_3EX_3$ ,  $Me[EX_2]$  ( $X = SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $C_2O_4^{2-}$ );  $Me_2[E(NO_3)_3]$ . Ці комплексні сполуки малостійкі, подібні до подвійних солей.

У кристалогідратах і водних розчинах існують аквакомплекси  $[Sc(H_2O)_6]^{3+}$ ,  $[Y(H_2O)_9]^{3+}$ ,  $[La(H_2O)_9]^{3+}$ .

Метали підгрупи Скандію знаходять широке застосування в техніці. Вони є компонентами багатьох сплавів.

Ітрій, що має малий поперечний перетин захоплення теплових нейтронів, використовується як компонент конструкційних матеріалів ядерних реакторів.

Невелика добавка мішметалу (близько 0,4 %) до ніхрому значно збільшує термін його експлуатації.

Оксиди скандію, ітрію і лантану використовують як каталізатори.



Оксид ітрію є високовогнетривким матеріалом. Останнім часом розроблена технологія виготовлення керамічних виробів, що містять  $Y_2O_3$ , в тім числі і прозорих, які витримують нагрівання до 2200 °С.

Сполуки Sc, Y, La застосовують як люмінофори й активатори в кольоровому телебаченні. До складу деяких лазерних матеріалів входить Ітріій.

### § 14.3. РОДИНА ЛАНТАНОЇДІВ

До родини лантаноїдів належать 4f-елементи: Церій Ce, Празеодим Pr, Неодим Nd, Прометій Pm, Самарій Sm, Європій Eu, Гадоліній Gd, Тербій Tb, Диспрозій Dy, Гольмій Ho, Ербій Er, Тулій Tm, Ітербій Yb і Лютецій Lu. Атоми цих елементів характеризуються заповненням 4f-підрівня третього з кінця рівня і містять однакові кількості електронів у зовнішньому ( $6s^2$ ) електронному шарі; в атомах більшості лантаноїдів однаковою є будова передостаннього шару ( $5s^25p^6$ ). Хімічні і спектроскопічні дослідження показали, що хоча енергетичні стани 4f і 5d досить близькі, для лантаноїдів 4f-стан атомів виявляється все ж енергетично вигіднішим. Тому в їхніх атомах 5d-електрони переходять у 4f-стан. «Провалювання» електрона не характерне тільки для Gd (конфігурація  $4f^75d^16s^2$ ) і Lu ( $4f^{14}5d^16s^2$ ). Завершується 4f-підрівень в атомі Ітербію.

Наявність конфігурацій  $f^7$  (Eu, Gd) і  $f^{14}$  (Yb, Lu) зумовлена їхньою стійкістю, вони відповідають укомплектуванню 4f-підрівня електронами наполовину і повністю.

За характером заповнення 4f-підрівня лантаноїди іноді поділяють на підродини: підродина Церію (Ce—Gd) і підродина Тербію (Tb—Lu). В атомах елементів підродини Церію, відповідно до правила Гунда, 4f-підрівень заповнюється по одному електрону на кожній орбіталі, в атомах елементів підродини Тербію відбувається заповнення орбіталей 4f-підрівня другим електроном.

Додатковий електрон надстійкої конфігурації  $f^7$  і  $f^{14}$  у Gd і Lu, як і у La, перебуває на 5d-підрівні.

Лантаноїди дуже подібні до Скандію та його аналогів. Це пояснюється тим, що в разі незначного збудження один із 4f-електронів (рідше два) переходить у 5d-стан, отже, властивості лантаноїдів в основному визначають  $5d^16s^2$ -електрони і для них характерним ступенем окиснення є +3. Інші 4f-електрони на хімічні властивості більшості лантаноїдів не впливають.

Враховуючи стійкість  $4f^0$ -,  $4f^7$ - та  $4f^{14}$ -конфігурацій, елементи Eu ( $[Xe]4f^76s^2$ ) та Yb ( $[Xe]4f^{14}6s^2$ ) можуть виявляти ступені окиснення +2, а Ce ( $[Xe]4f^26s^2$ ) та Tb ( $[Xe]4f^96s^2$ ) — навіть +4.

У табл. 22 подано деякі властивості лантаноїдів.

Із зростанням протонного числа атомів елементів родини лантаноїдів деякі їхні властивості змінюються монотонно, деякі — періодично. Монотонна зміна властивостей пояснюється лантаноїдним стисненням — поступовим зменшенням у ряду  $Ce^{3+}$ — $Lu^{3+}$  йонних радіусів.

За вмістом у земній корі лантаноїди не поступаються перед такими елементами, як Йод, Стийбій, Купрум. Проте вони дуже розсіяні у природі. Відомо близько 250 мінералів, які містять лантаноїди. Сумарний вміст РЗЕ у земній корі становить 0,016 %. Найпоширенішими є Церій, Неодим, Гадоліній, найрідкіснішими — Гольмій, Тулій, Лютецій.

Таблиця 22. Деякі властивості лантаноїдів

Лантаноїди	Назва елемента	Хімічний символ	Протонне число	Електронна структура					Радіус атома, нм	Радіус йона $E^{3+}$ , нм	Енергія йонізації $E \rightarrow E^+$ , еВ	Ступені окиснення
				4f	5s	5p	5d	6s				
	Барій	Ba	56	—	2	6	—	2	0,221	—	5,21	+2
	Лантан	La	57	—	2	6	1	2	0,187	0,104	5,61	+3
Підродина Церію	Церій	Ce	58	2	2	6	—	2	0,182	0,100	6,91	+3, +4
	Празеодим	Pr	59	3	2	6	—	2	0,183	0,100	5,76	+3 (+4)
	Неодим	Nd	60	4	2	6	—	2	0,182	0,099	6,61	+3
	Прометій	Pm	61	5	2	6	—	2	—	0,098	—	+3
	Самарій	Sm	62	6	2	6	—	2	0,180	0,097	5,6	+3 (+2)
	Європій	Eu	63	7	2	6	—	2	0,204	0,096	5,67	+3, +2
	Гадоліній	Gd	64	7	2	6	1	2	0,180	0,094	6,12	+3
Підродина Тербію	Тербій	Tb	65	9	2	6	—	2	0,178	0,092	6,74	+3, +4
	Диспрозій	Dy	66	10	2	6	—	2	0,177	0,091	6,82	+3 (+4)
	Гольмій	Ho	67	11	2	6	—	2	0,178	0,089	—	+3
	Ербій	Er	68	12	2	6	—	2	0,176	0,087	6,08	+3
	Тулій	Tm	69	13	2	6	—	2	0,175	0,086	6,14	+3 (+2)
	Ітербій	Yb	70	14	2	6	—	2	0,194	0,085	6,2	+3, +2
	Лютецій	Lu	71	14	2	6	1	2	0,173	0,084	6,15	+3
	Гафній	Hf	72	14	2	6	2	2	0,159	—	7	+4

Добування і розділення лантаноїдів пов'язане з великими труднощами. Ці елементи трапляються завжди разом, і їх сполуки дуже подібні за властивостями. Раніше для їх розділення застосовували фракційну кристалізацію, що ґрунтувалась на дещо різній розчинності їхніх солей. Щоб добути чисті елементи, доводилось проводити тисячі операцій з виділення кристалів. Нині сполуки РЗЕ розділяють, пропускаючи розчин солей лантаноїдів крізь колонку, заповнену катіонітом. Цей метод ґрунтується на різній здатності йонів

РЗЕ до комплексоутворення, зумовленої відмінністю їхніх йонних радіусів. Зі зменшенням радіусів йонів зростає стійкість комплексів  $R(III)$  з  $H_2O$ . Тому катіоніт гірше адсорбує гідратовані йони важких лантаноїдів. Ступінь розділення можна підвищити додаванням у розчин комплексоутворювачів, зокрема органічних кислот.

Вилучити церій із суміші найлегше, оскільки, на відміну від інших РЗЕ, сполуки Церію(IV), які можна добути окисненням сполук Церію(III) персульфатом,— стійкі.

У вільному стані лантаноїди добувають металотермічним відновленням фторидів або хлоридів РЗЕ (відновник Ca або Mg).

Легкі лантаноїди можна добути також електролізом розплаву  $ECl_3$  з додаванням NaCl, KCl або  $CaCl_2$ , важкі лантаноїди — електролізом розплаву  $ECl_3$  з рідким катодом із цинку або кадмію.

Прості речовини лантаноїди — тугоплавкі сріблясто-білі метали (Pr і Nd з легка жовтуваті). Від церію до лютецію в зміні густини, температур плавлення і кипіння виявляється внутрішня періодичність. Лантаноїди мають невисоку твердість, здатні проводити теплоту й електричний струм.

Лантаноїди дуже активні метали. За хімічною активністю вони поступаються лише лужним і лужноземельним металам. У вологому повітрі вони швидко тьмяніють, вкриваючись плівкою оксиду  $E_2O_3$  (церій —  $CeO_2$ ). У разі нагрівання до 200—400 °C самозаймаються на повітрі і згоряють з утворенням суміші оксидів і нітридів. Церій у порошкоподібному стані здатний самозайматися на повітрі за звичайних умов (пірофорний).

Стандартні електродні потенціали лантаноїдів дорівнюють  $-2,3...-2,5$  В, тому вони активно витісняють водень із води і кислот. Лантаноїди не розчиняються у лугах. У розчинах фторидної та ортофосфатної кислот вони стійкі внаслідок утворення захисної плівки з нерозчинних солей.

Лантаноїди здатні взаємодіяти з галогенами, а під час нагрівання — з азотом, сіркою, вуглецем, силіцієм, фосфором, воднем. З більшістю металів вони утворюють сплави, які часто виявляють властивості металоїдів ( $Ce_3Al$ ,  $CeMg$ ,  $CeCu_2$ ,  $PrAl$  тощо).

Лантаноїди з воднем утворюють гідриди  $LnH_2$  і  $LnH_3$ . Нітриди лантаноїдів добувають нагріванням відповідних металів з азотом. Вони мають сольовий характер, легко розкладаються водою з утворенням  $Ln(OH)_3$  і  $NH_3$ .

За високої температури добуто також солеподібні карбіди  $LnC_2$  і  $Ln_2C_3$ . Під час взаємодії з водою перші утворюють ацетилен з домішками водню, другі — суміш різних вуглеводнів, у тім числі і рідких.

Оксиди  $Ln_2O_3$  — тверді, стійкі, тугоплавкі сполуки, належать до основних оксидів. Оксиди легких лантаноїдів взаємодіють з водою з утворенням відповідних основ  $Ln(OH)_3$ . Оксиди важких лантаноїдів з водою практично не

взаємодіють. Оксиди  $Ln_2O_3$  добре розчиняються в кислотах з утворенням солей. Інтенсивність взаємодії  $Ln_2O_3$  з кислотами від  $Ce_2O_3$  до  $Lu_2O_3$  зменшується. Після сильного прожарювання оксиди лантаноїдів втрачають хімічну активність; з лугами не взаємодіють.

Гідроксиди РЗЕ погано розчиняються у воді. Їх можна добути за реакцією обміну.

Відповідно до зменшення йонних радіусів у ряду  $Ce^{3+}—Lu^{3+}$  дещо послаблюється основний характер гідроксидів, зменшуються їхня термостійкість і розчинність. Отже,  $Lu(OH)_3$ , як і  $Sc(OH)_3$ , виявляє амфотерність.

Усі рідкісноземельні метали енергійно взаємодіють з галогенами з утворенням солей  $LnF_3$ , з сіркою і селеном взаємодіють під час нагрівання.

Як в оксидів, так і в галогенідів  $Ln(III)$  переважає сольово-основна функція. Тому вони легше утворюють катіонні комплекси (для лантаноїдів характерні координаційні числа 8 і 9).

Через підвищену здатність до утворення катіонних комплексів більшість солей лантаноїдів утворює кристалогідрати  $La(ClO_4)_3 \cdot 9H_2O$ ;  $Ce_2(SO_4)_3 \cdot 12H_2O$ ,  $Pr_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$ . Отже, катіони  $Ln^{3+}$  здатні утворювати досить міцні аквакомплекси складу  $[Ln(H_2O)_n]^{3+}$ , а також амінокомплекси, однак зв'язок  $Ln^{3+} \leftarrow NH_3$  слабкіший, ніж  $Ln^{3+} \leftarrow OH_2$ .

Солі  $Ln(III)$  майже не гідролізують, оскільки  $Ln(OH)_3$  — досить сильні основи.

Малорозчинними є фториди, фосфати, карбонати, оксалати РЗЕ.

Лантаноїди застосовуються як добавки до різних сплавів.

Із сталі, що містить 6 % Ce, виготовляють хірургічні інструменти, з магнієвих сплавів, що містять добавки Ln,— деталі літаків і ракет. Оксиди лантаноїдів (наприклад,  $CeO_2$ ) застосовують як каталізатори.

Завдяки високій температурі плавлення оксиди, сульфіді, нітриди, карбіди лантаноїдів використовують для виготовлення вогнетривкої кераміки.

Лантаноїди, зокрема Nd, входять до складу багатьох лазерних матеріалів, радіоактивні ізотопи РЗЕ, наприклад Pm, застосовують у виробництві мініатюрних електробатарейок,  $^{170}Tm$ , який випромінює м'які  $\gamma$ -промені,— у портативних  $\gamma$ -просвітлювачах.

## § 14.4. РОДИНА АКТИНОЇДІВ

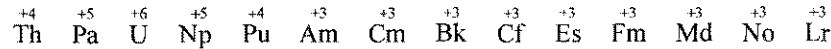
Актиноїди, подібно до лантаноїдів, об'єднують родину 14f-елементів, подібних за своїми властивостями: Торій Th, Протактиній Pa, Уран U, Нептуній Np, Плутоній Pu, Америцій Am, Кюрій Cm, Берклій Bk, Каліфорній Cf, Ейнштейній Es, Фермій Fm, Менделевій Md, Нобелій No, Лоуренсій Lr.

Уран, Торій, Протактиній, Нептуній і Плутоній трапляються у природі (Ра в дуже малих кількостях, Np і Pu — в мізерних). Всі інші актиноїди в природі не існують, вони добуті штучно за допомогою різних ядерних перетворень.

Всі актиноїди радіоактивні. У міру збільшення протонного числа елементів енергія зв'язку *5f*-електронів з ядром атома поступово підвищується, а енергія зв'язку *6d*-електронів — знижується. Починаючи з Протактинію, вона набуває сталого значення і за величиною менша, ніж енергія зв'язку *5f*-електронів.

Оскільки в атомах елементів Th—Cm *6d*- і *5f*-стани електронів енергетично близькі, ці актиноїди виступають як *f*- і як *d*-елементи і виявляють змінні ступені окиснення.

У міру заповнення *5f*-підрівня електронні конфігурації атомів стабілізуються і перехід *5f*-електронів в *6d*-стан стає все менш енергетично вигідним. Тому елементи від Берклію до Лоуренсію поведуть себе як типові *f*-елементи, за властивостями вони дуже подібні до лантаноїдів. Отже, у ряду актиноїдів спочатку спостерігається підвищення (Th—Pu), а потім поступове зниження (Pu—Bk) величини максимального ступеня окиснення:



Вміст у земній корі Урану становить  $3 \cdot 10^{-4}$ , Торію  $8 \cdot 10^{-4}$  %. Торій і Уран належать до розсіяних елементів, Протактиній — до рідкісних, його у земній корі міститься всього  $8 \cdot 10^{-11}$  %.

Уран завжди міститься в гранітах (близько 0,004 %), трапляється у вигляді мінералів ураніту, карнотиту.

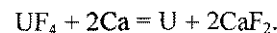
Торій трапляється у мінералах торіаніті ThO<sub>2</sub>, ториті ThSiO<sub>4</sub>, монациті тощо.

У природі існує кілька нуклідів Урану: <sup>238</sup>U (99,2739 %), <sup>235</sup>U (0,7204 %) і <sup>234</sup>U (0,0057 %). <sup>238</sup>U має найбільший період піврозпаду ( $T_{1/2} = 4,51 \cdot 10^9$  років).

З актиноїдів найбільше практичне застосування мають Уран, Торій і в меншій мірі Плутоній.

Для добування урану насамперед збагачують руду. Добутий концентрат, що містить оксиди урану, обробляють сульфатною кислотою й оксидом мангану(IV). Сульфат уранілу UO<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, що утворюється, вилучають з розчину екстракцією. Іноді з руди добувають сполуку UO<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, внаслідок термічного розкладання якої утворюється суміш оксидів UO<sub>2</sub> і U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, які відновлюють воднем.

Для добування металічного урану на UO<sub>2</sub> за температури 500 °С діють фтороводнем; UF<sub>4</sub>, що при цьому утворюється, відновлюють кальцієм або магнієм:



Світовий видобуток урану досягає 100 тис. т на рік. Аналогічно добувають і торій.

Плутоній утворюється в ядерних реакторах з <sup>238</sup>U внаслідок захоплення ядрами його атомів швидких нейтронів.

З актиноїдів найкраще вивчено Торій, Протактиній, Уран, Нептуній і Плутоній.

Прості речовини актиноїди — це сріблясто-білі метали, мають високу густину (11—20 г/см<sup>3</sup>), відносно високі температури плавлення (640—2000 °С). Всі вони м'які, пластичні, деякі з них, зокрема уран, можна різати ножом. З нагрітого торію, який за твердістю подібний до м'якої сталі, можна викувувати листи, витягувати дріт. Деякі властивості елементів родини актиноїдів наведено в табл. 23.

Радіуси йонів актиноїдів, як і йонів лантаноїдів, закономірно зменшуються зі збільшенням протонного числа елементів. Ця тенденція зумовлена заповненням електронами *5f*-підрівня. Йони актиноїдів, як і йони лантаноїдів, парамагнітні, величина магнітної сприйнятливості для обох типів йонів змінюється однаково залежно від кількості *f*-електронів. Це дає підставу зробити висновок про подібність властивостей лантаноїдів і актиноїдів.

Таблиця 23. Деякі властивості актиноїдів

Назва елемента	Хімічний символ	Протонне число	Будова зовнішнього, передостаннього і третього зовні електронних шарів атома	Радіус атома, нм	Радіус йона E <sup>3+</sup> , нм	Ступені окиснення
Актиній	Ac	89	5f <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	0,188	0,111	+3
Торій	Th	90	5f <sup>0</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	0,180	0,108	(+3) +4
Протактиній	Pa	91	5f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	0,162	0,105	(+3) +4, +5
Уран	U	92	5f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	0,153	0,103	+3, +4 (+5), +6
Нептуній	Np	93	5f <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	0,150	0,101	+3, +4, +5, +6, +7
Плутоній	Pu	94	5f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	0,162	0,100	+3, +4, +5, +6, +7
Америцій	Am	95	5f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	—	0,099	+3 (+4, +5, +6)
Кюрій	Cm	96	5f <sup>7</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	—	0,098	+3 (+4)
Берклій	Bk	97	5f <sup>8</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	—	—	+3
Каліфорній	Cf	98	5f <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	—	—	+3
Ейнштейній	Es	99	5f <sup>11</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	—	—	+3
Фермій	Fm	100	5f <sup>12</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	—	—	+3
Менделевій	Md	101	5f <sup>13</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	—	—	+3
Нобелій	No	102	5f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>0</sup> 7s <sup>2</sup>	—	—	+3
Лоуренсій	Lr	103	5f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>1</sup> 7s <sup>2</sup>	—	—	+3
Резерфордій	Rf	104	5f <sup>14</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>6</sup> 6d <sup>2</sup> 7s <sup>2</sup>	—	—	+4

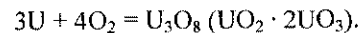
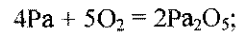
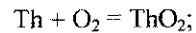
Досить важливою ознакою актиноїдів є їх радіоактивність.

Всі актиноїди — хімічно активні метали. На відміну від лантаноїдів, актиноїди легше утворюють сполуки, в яких вони мають ступені окиснення вищі, ніж +3.

Більшість елементів родини актиноїдів виявляють змінні ступені окиснення, але найстійкішими для них є такі: Торій +4 (може виявляти +2 і +3), Протактиній +5, Уран +6, Нептуній +5, Плутоній +4, Америцій і всі інші +3.

Стійкість ступеня окиснення +4 для Торію зумовлена тим, що йон  $\text{Th}^{4+}$  має електронну конфігурацію Радону. Уран може виявляти ступінь окиснення +4, але найхарактернішим для нього є +6 ( $\text{U}^{6+}$  також має електронну конфігурацію Радону). Плутоній виявляє ступені окиснення від +3 до +7, найхарактернішим ступенем окиснення для нього є +4.

Оксиди актиноїдів утворюються внаслідок безпосередньої взаємодії їх з киснем. Для деяких актиноїдів відомо по кілька оксидів:  $\text{E}_2\text{O}_3$ ,  $\text{EO}_2$ ,  $\text{E}_2\text{O}_5$  і  $\text{EO}_3$ . Для всіх актиноїдів оксиди  $\text{E}_2\text{O}_3$ ,  $\text{EO}_2$ ,  $\text{E}_2\text{O}_5$  — основні, а  $\text{EO}_3$  — амфотерні. Під час згоряння актиноїдів у кисні утворюються сполуки, що відповідають найстійкішим ступеням окиснення цих елементів, наприклад:



Більшість оксидів актиноїдів зі ступенем окиснення +3 добре розчиняється у воді з утворенням основ. Основи  $\text{E}(\text{OH})_3$  за силою подібні до гідроксидів РЗЕ, у воді розчиняються погано.

Торій утворює єдиний, основний оксид  $\text{ThO}_2$ , який у воді не розчиняється, розчиняється під час нагрівання в концентрованій сульфатній кислоті або у суміші  $\text{HNO}_3$  і  $\text{HF}$ .  $\text{ThO}_2$  можна перевести у розчинний стан сплавленням з гідрогенсульфатами лужних металів.

Під дією лугів на розчинні солі Торію утворюється білий осад гідроксиду торію  $\text{Th}(\text{OH})_4$ , який є основою середньої сили, у воді не розчиняється. Звичайна форма солей Торію містить його йон  $\text{Th}^{4+}$ , але цей йон гідролізується в разі значень рН, вищих за 3.

Торій утворює численні комплексні сполуки. За наявності фторид-іонів можуть утворюватися комплексні сполуки, що містять йони  $[\text{ThF}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ ,  $[\text{ThF}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ . Добуто також солі з аніонними комплексними йонами:  $[\text{Th}(\text{NO}_3)_5]^-$ ,  $[\text{Th}(\text{SO}_4)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{4-}$ ,  $[\text{ThF}_6]^{2-}$ . Із водних розчинів солі Торію кристалізуються з 4—9 молекулами води:  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Уран під час нагрівання до 200 °С в атмосфері кисню або на повітрі утворює коричневий оксид  $\text{UO}_2$  та змішаний оксид  $\text{U}_3\text{O}_8$  чорно-зеленого кольору.

Оксид урану(IV)  $\text{UO}_2$  — основний, за властивостями подібний до  $\text{ThO}_2$ . Йому відповідає основа  $\text{U}(\text{OH})_4$ .

Сполуки  $\text{U}(\text{IV})$  в підкислених розчинах легко окиснюються з утворенням яскраво-жовтих солей уранілу.

Розкладанням деяких солей можна добути амфотерний оранжевий або жовтий оксид урану(VI), який безпосередньо сполучається з водою й утворює кілька гідроксидів, найстійкішим є  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ .

У водних розчинах Уран(VI) утворює катіон  $\text{UO}_2^{2+}$  — ураніл-іон. Відомо багато солей уранілу: сульфат і нітрат уранілу, які з водних розчинів кристалізуються у вигляді кристалогідратів:  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$  тощо.

Гідроксид уранілу  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  — амфотерна сполука. Під час взаємодії з кислотами  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  утворює солі уранілу, у разі сплавлення з лугами — уранати  $\text{Me}_2\text{UO}_4$ , у водних розчинах утворюються діуранати  $\text{Me}_2\text{U}_2\text{O}_7$ .

Добуто два оксиди протактинію: чорний  $\text{PaO}_2$  і білий  $\text{Pa}_2\text{O}_5$ . Оксид протактинію(IV)  $\text{PaO}_2$  ізоморфний з  $\text{ThO}_2$ . Обидва оксиди основні. Легше утворюється  $\text{Pa}_2\text{O}_5$ , йому відповідає слабка малорозчинна основа  $\text{Pa}(\text{OH})_5$ .

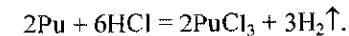
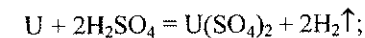
Під час нагрівання плутонію з киснем утворюється оксид  $\text{PuO}_2$  жовто-коричневого кольору.

Актиніоїди добре сполучаються з галогенами з утворенням солей  $\text{EF}_3$  і  $\text{EF}_4$ . Для Урану легко добути гексафторид  $\text{UF}_6$  — безбарвну кристалічну речовину, яка легко сублімується. У воді  $\text{UF}_6$  гідролізує з утворенням фториду уранілу  $\text{UO}_2\text{F}_2$  і  $\text{HF}$ .

Тетрафторид урану  $\text{UF}_4$  добувають під дією  $\text{HF}$  на  $\text{UO}_2$ . З хлором уран утворює зелений добре розчинний  $\text{UCl}_4$ . У разі надлишку хлору можна добути  $\text{UCl}_5$  і  $\text{UCl}_6$ .  $\text{UCl}_5$  легко диспропорціонує на  $\text{UCl}_4$  і  $\text{UCl}_2$ . Пента- і гексафториди урану малостійкі і не є солями.

У ряду електрохімічних потенціалів актиноїди розміщуються далеко попереду водню, тому вони взаємодіють з водою і кислотами.

Актиніоїди легко розчиняються у кислотах-неокисниках з виділенням водню й утворенням відповідних солей з нижчими ступенями окиснення металу:



У високодисперсному стані Th, U, Pu активно поглинають водень, утворюючи нестехіометричні металоподібні сполуки, які за складом наближаються до  $\text{EH}_3$ .

Під час нагрівання актиноїди здатні сполучатися з азотом, сіркою, вуглецем. З сіркою вони утворюють сульфідів складу  $\text{E}_2\text{S}_3$  і  $\text{ES}_2$ , з вуглецем — карбіди складу  $\text{EC}$ ,  $\text{EC}_2$ , а уран ще й  $\text{U}_2\text{C}_3$ .

Солі актиноїдів можна легко добути, розчиняючи відповідні гідроксиди у кислотах. Розчинними є нітрати, хлориди, сульфати актиноїдів. З водних розчинів ці солі кристалізуються у вигляді кристалогідратів:  $\text{Pu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Актиноїди, порівняно з лантаноїдами, більш здатні до утворення комплексних сполук, що пояснюється легким залученням 5*f*-орбіталей до утворення гібридизованих зв'язків. Так, Уран утворює комплексні нітрати, карбонати, сульфати, ацетати:  $(\text{NH}_4)_2[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_4]$ ,  $\text{Na}_4[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]$ ,  $\text{K}_4[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]$ ,  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]$ .

Найбільше практичне значення мають торій, уран та плутоній. Торій застосовується в ядерній техніці. Він використовується як легувальний компонент у сплавах магнію з цинком, в нікелевих, кобальтових, магнієвих та інших сплавах. Оксид торію  $\text{ThO}_2$  — найбільш вогнетривкий із стійких проти окиснення матеріалів. Цю сполуку використовують як каталізатор.

Для атомної енергетики дуже важливим є уран, особливо уран-235, вміст якого в природній руді становить тільки 0,72 %. Уран-235 має великий поперечний переріз захоплення теплових нейтронів; поглинаючи нейтрони, він зазнає розпаду з виділенням величезної кількості енергії (внаслідок розпаду 1 кг урану-235 виділяється 20 млн. кВт·год енергії). Джерелом енергії є також уран-233. З нукліда Урану-238 добувають нуклід Плутонію-239, який також може бути використаний в ядерних реакторах.

Відомо 15 ізотопів Плутонію з масовими числами від 232 до 246, більшість із них  $\alpha$ -активні. Відокремити плутоній від урану можна хімічними методами, що значно простіше, ніж розділення ізотопів Урану. Тому Плутоній-239 приблизно вдвічі дешевший за Уран-235.

## § 14.5. ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ГОЛОВНОЇ І ПОБІЧНОЇ ПІДГРУП III ГРУПИ

Атоми елементів головної підгрупи III групи мають більшу кількість зовнішніх електронів, ніж атоми побічної. Тому елементи побічної підгрупи більше подібні до металів. І справді, Скандій, Ітрій, Лантан тощо є типовими і дуже активними металами, а перший елемент головної підгрупи — Бор — виявляє неметалічні властивості. Хоча в головній підгрупі III групи металічні властивості елементів посилюються зверху вниз, елементи цієї підгрупи мають занадто високу електронегативність, щоб утворювати гідрогенові сполуки сольового типу. У гідрогеновмісних сполуках Бору, Алюмінію, Галію виникають слабкі ковалентні зв'язки метал — Гідрогеи.

Елементи підгрупи Скандію мають дуже малі значення електронегативностей. Сполуки їх з Гідрогеном мають гідридну природу.

Разом з цим йони  $\text{Al}^{3+}$  і  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ac}^{3+}$  є аналогами, оскільки всі вони мають електронну конфігурацію атомів благородних металів. Навпаки, йони  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$ , зовнішній електронний шар яких містить 10 *d*-електронів, не є аналогами йонів  $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ac}^{3+}$ .

Ця закономірність зумовлює своєрідну зміну властивостей елементів III групи періодичної системи: властивості елементів ряду В—Al—Sc—Y—La—Ac залежно від протонного числа їхніх атомів змінюються поступово, а в головній підгрупі від Al до Ga відбувається різка зміна властивостей.

Крім цього, в ряду В—Al—Sc—Y—La—Ac (у ряду В—Al—Ga—In—Tl — менш плавно) закономірно збільшуються атомні та йонні радіуси. Отже, можна передбачити, що в ряду В—Ac властивості однотипних сполук змінюватимуться закономірніше, ніж у ряду В—Tl. Це підтверджується зіставленням величин теплот утворення ( $\Delta H_{298}^0$ ) оксидів елементів підгрупи Скандію, підгрупи Галію і типових елементів III групи:

	$\text{Tl}_2\text{O}_3$	$\text{In}_2\text{O}_3$	$\text{Ga}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{Sc}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$
	502	1004	1071	1670	1461	1715	1841	1902

Як бачимо, в ряду В—La (*p*- і *d*-елементи) закономірно підвищуються теплоти утворення вищих оксидів, тоді як у ряду В—Tl (лише *p*-елементи) чітка закономірність не простежується.

У ряду В—Al—Sc—Y—La—Ac закономірно посилюються металічні властивості. Скандій подібний до Алюмінію і є амфотерним елементом, а аналоги Скандію — активні метали і за своїми властивостями подібні до лужноземельних металів.

### Запитання для самоконтролю

1. Чим відрізняються елементи III групи періодичної системи від елементів усіх інших груп? Зазначте особливості цієї групи елементів.
2. Дайте порівняльну характеристику елементів головної і побічної підгруп III групи.
3. Назвіть спільні і відмінні властивості елементів родин лантаноїдів і актиноїдів.
4. Чи доцільне використання урану для атомної енергетики? Чи могло б людство обійтися взагалі без атомної енергії?

## Розділ 15

### ЕЛЕМЕНТИ ПОБІЧНОЇ ПІДГРУПИ IV ГРУПИ (ПІДГРУПА ТИТАНУ)

#### § 15.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ПІДГРУПИ ТИТАНУ

До побічної підгрупи IV групи належать елементи Титан Ti, Цирконій Zr, Гафній Hf і Резерфордій Rf. Всі вони повні електронні аналоги. Атоми елементів підгрупи Титану мають незавершений передостанній електронний шар, два *d*-електрони та два *s*-електрони в зовнішньому електронному шарі.

Титан, Цирконій і Гафній в разі утворення стійкої електронної структури втрачають свої електрони, тому для них основними є позитивні ступені окиснення. Деякі властивості елементів підгрупи Титану наведено в табл. 24. Від Титану до Цирконію атомні та йонні радіуси елементів дещо збільшуються, а радіуси атомів і йонів Цирконію і Гафнію внаслідок лантанового стиснення майже однакові. Тому за властивостями Цирконій і Гафній дуже подібні.

На відміну від елементів підгрупи Германію, в підгрупі Титану із зростанням протонного числа атомів елементів стійкість вищих ступенів окиснення посилюється. Для Титану та його аналогів найхарактерніший ступінь окиснення +4, однак відомі також сполуки Титану(III) і Титану(II). Цирконій і Гафній майже не виявляють здатності до утворення сполук з нижчими ступенями окиснення елементів.

Таблиця 24. Деякі властивості елементів та простих речовин побічної підгрупи IV групи

Назва елемента	Хімічний символ	Будова зовнішнього і передостаннього електронних шарів атома	Радіус атома, нм	Радіус йона $E^{4+}$ , нм	Енергія іонізації $E \rightarrow E^+$ , еВ	Густина, г/см <sup>3</sup>	Температура плавлення, °C	Температура кипіння, °C
Титан	Ti	$3d^2 4s^2$	0,146	0,064	6,82	4,51	1668	3260
Цирконій	Zr	$4d^2 5s^2$	0,160	0,082	6,84	6,51	1855	4330
Гафній	Hf	$5d^2 6s^2$	0,159	0,082	7	13,31	2222	5400
Резерфордій	Rf	$6d^2 7s^2$	—	—	—	—	—	—

Вміст Титану у земній корі становить 0,63, Цирконію —  $25 \cdot 10^{-3}$ , Гафнію —  $2 \cdot 10^{-2}$  %. Елементи підгрупи Титану перебувають у природі тільки у

вигляді сполук. Відомо багато мінералів Титану: рутил  $TiO_2$ , ільменіт  $FeTiO_3$ , титаномагнетит  $FeTiO_3 \cdot nFe_3O_4$  тощо.

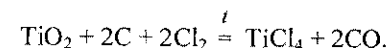
Найпоширенішими мінералами Цирконію є циркон  $ZrSiO_4$  та баддалейт  $ZrO_2$ .

Гафній не має власних мінералів, а буває супутником Цирконію в його мінералах.

Природні Титан і Цирконій мають по п'ять ізотопів, Гафній — шість. Резерфордій у природі не трапляється, його добуто штучно.

#### § 15.2. ТИТАН ТА ЙОГО АНАЛОГИ. ДОБУВАННЯ І ЗАСТОСУВАННЯ

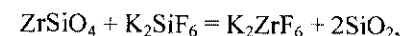
Для добування титану руду спочатку збагачують і виділяють з неї  $TiO_2$ , який перетворюється на  $TiCl_4$  за реакцією



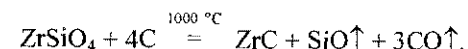
Тетрахлорид титану відновлюють магнієм або натрієм



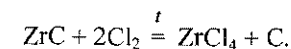
Для добування цирконію і гафнію концентрати силікатів відповідних елементів розкладають, спікаючи їх із фторосилікатом калію:



а також піддаючи карбідизації:

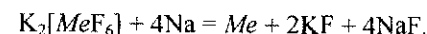
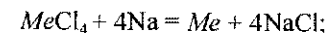


Карбід цирконію, що утворився, хлорують:



Цирконій і гафній розділити дуже важко. Для цього застосовують порційну кристалізацію  $K_2[ZrF_6]$  і  $K_2[HfF_6]$ , ректифікацію летких сполук ( $MeCl_4$  тощо), йонний обмін, селективну екстракцію.

Для добування металічних цирконію і гафнію їх сполуки  $MeCl_4$  або комплексні фториди відновлюють металотермічним способом (відновник — натрій):



Титан, цирконій і гафній — сріблясто-білі метали, пластичні, тугоплавкі. У разі забруднення різними домішками ці метали набувають крихкості. Якщо ж у цих металах вміст домішок не перевищує 0,01 %, то їх можна кувати і

втягувати в тонкий дріт. Під час нагрівання Ti, Zr і Hf здатні сильно вбирати водень і азот й утворювати при цьому гідриди і нітриди, тому зварювати ці метали можна тільки аргоно-дуговим способом. За звичайних умов титан і його аналоги стійкі проти дії води і повітря.

Завдяки високій стійкості проти корозії, легкості і жароміцності титан використовують як матеріал для будівництва літаків, морських суден, космічних ракет і кораблів. Титанові сплави жаростійкі. За міцністю титан переважає всі легкі сплави. Стійкість титану проти корозії та його міцність не знижуються навіть за температури 700 °С.

Властивість порошкоподібного титану вбирати гази використовують для створення глибокого вакууму в складних приладах під час дослідження плазми.

Цирконій використовують для легування сталей, у ракетобудуванні, як конструкційний матеріал в атомній техніці. Цирконій не зазнає нейтронної корозії.

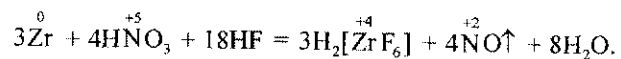
Гафній має високу здатність вбирати теплові нейтрони, тому застосовується для виготовлення аварійних стержнів для ядерних реакторів.

### § 15.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕМЕНТІВ ПІДГРУПИ ТИТАНУ, ДОБУВАННЯ І ЗАСТОСУВАННЯ СПОЛУК ЕЛЕМЕНТІВ ПІДГРУПИ ТИТАНУ

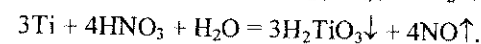
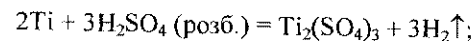
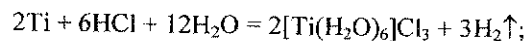
Найхарактернішим ступенем окиснення для всіх елементів побічної підгрупи IV групи є +4. Сполуки, в яких ці елементи виявляють ступінь окиснення +2, нестійкі й окиснюються навіть на повітрі.

Сполуки елементів підгрупи Титану E(II) добувають відновленням сполук, у яких вони виявляють вищі ступені окиснення: +3 і +4.

Титан, цирконій, гафній на холоді хімічно малоактивні, вони стійкі проти корозії на повітрі завдяки наявності на поверхні металу захисної оксидної плівки EO<sub>2</sub>. За кімнатної температури титан та його аналоги здатні повільно взаємодіяти з концентрованою фторидною кислотою з утворенням сполук TiF<sub>3</sub>, HfF<sub>4</sub> (ZrF<sub>4</sub>) і H<sub>2</sub>[ZrF<sub>6</sub>] (H<sub>2</sub>[HfF<sub>6</sub>]), а також із сумішшю нітратної фторидної кислот:



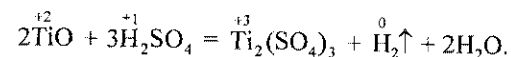
Під час нагрівання активність цих металів помітно зростає. Титан, на відміну від цирконію і гафнію, здатний взаємодіяти з гарячими хлоридною сульфатною й нітратною кислотами:



Під час нагрівання до температури червоного жару Ti, Zr, Hf згоряють у кисні з утворенням оксидів EO<sub>2</sub>. За температури 800 °С вони взаємодіють з азотом з утворенням нітридів EN, за температури 150—400 °С — з галогенами з утворенням галогенідів EG<sub>4</sub>. У порошкоподібному стані ці метали пірофорні.

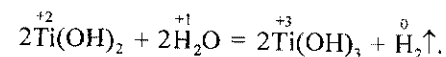
Титан, цирконій, гафній під час нагрівання з воднем утворюють гідриди EH<sub>2</sub>, що мають структуру флюориту. Вони є проміжними сполуками між твердими розчинами і солеподібними (йонними) гідридами типу CaH<sub>2</sub>.

У разі високотемпературного відновлення TiO<sub>2</sub> (під дією Mg, Zn, C, Ti) утворюється золотистий оксид титану(II) TiO, який має основний характер і добре розчиняється у H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



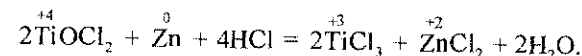
Ця реакція ілюструє сильні відновні властивості похідних Титану(II), які, подібно до металів, здатні відновлювати розбавлені розчини кислот.

Гідроксид титану(II) Ti(OH)<sub>2</sub> — не розчинний у воді, має чорне забарвлення, його можна добути під час взаємодії TiI<sub>2</sub> з лугами. Гідроксид титану(II) — сильний відновник, здатний повільно реагувати з водою:



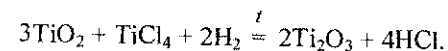
Добуто дихлорид титану, дифториди титану і цирконію, броміди і йодиди титану та його аналогів зі ступенями окиснення +2, однак вони малостійкі. Сполуку HfI<sub>2</sub> не добуто.

Сполуки Титану(III) утворюються під дією водню на кристалічні сполуки Титану(IV) під час нагрівання; в розчині їх добувають відновленням активними металами в кислому середовищі:



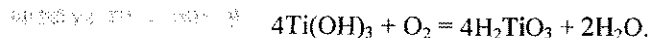
Сполуки Титану(III) здатні повільно відновлювати воду з виділенням водню й утворенням стійкіших сполук Титану(IV).

Оксид титану(III) можна добути високотемпературним відновленням TiO<sub>2</sub> вуглецем або за реакцією



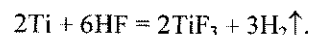
Під час нагрівання на повітрі і кип'ятіння з HNO<sub>3</sub> оксид титану(III) переходить у TiO<sub>2</sub>; оксиди Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і Hf<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не добути.

Під дією лугів на розчині солей Титану(III) виділяється осад темно-червоного кольору Ti(OH)<sub>3</sub>, який легко окиснюється:

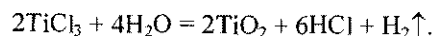


Оксид і гідроксид титану(III) мають основний характер.

Добуто галогеніди  $\text{TiF}_3$ ,  $\text{ZrF}_3$  і  $\text{HfBr}_3$ . Фторид титану(III) утворюється під час розчинення титану у фторидній кислоті:



Хлорид титану(III) здатний диспропорціонувати на  $\text{TiCl}_4$  і  $\text{TiCl}_2$ , легко окиснюється галогенами з утворенням  $\text{TiCl}_4$ , окиснюється у вологому повітрі:

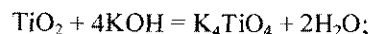


Сполуки Цирконію(III) і Гафнію(III) ще менш стійкі, ніж сполуки Титану(III). Хлорид цирконію  $\text{ZrCl}_3$  в розчині не існує.

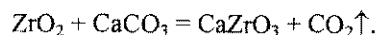
Сполуки елементів підгрупи Титану зі ступенем окиснення +4 найстійкіші і мають найбільше практичне значення. Вони існують у вигляді гідратованих катіонів, груп  $\text{EO}^{2+}$ , аніонів  $\text{EO}_3^{2-}$  (Ti, Zr),  $\text{EO}_4^{4-}$  (Ti, Zr),  $[\text{EF}_6]^{2-}$ ,  $[\text{ECl}_6]^{2-}$  тощо.

Оксиди титану, цирконію, гафнію  $\text{EO}_2$  мають амфотерні властивості, їх кислотна функція посилюється зі зменшенням протонного числа елементів. Так,  $\text{TiO}_2$  виявляє переважно кислотні властивості, а  $\text{HfO}_2$  — основні.

У межах підгрупи посилюються основні властивості оксидів  $\text{EO}_2$  і послаблюється їх окиснювальна активність. Проте  $\text{EO}_2$  через координаційну насиченість атомів металів виявляють слабкішу реакційну здатність не тільки відносно води, а й відносно кислот і лугів (особливо  $\text{ZrO}_2$ ). Оксид титану(IV) розчиняється в концентрованій  $\text{H}_2\text{SO}_4$  з утворенням  $\text{TiOSO}_4$ , у розплавах лугів і карбонатів лужних і лужноземельних металів — з утворенням мета- й ортотитанатів:



Оксиди  $\text{ZrO}_2$  і  $\text{HfO}_2$  здатні розчинятися у концентрованій фторидній кислоті з утворенням  $\text{ZrF}_4$ , а також у розплавах лугів і карбонатів лужних і лужноземельних металів з утворенням метацирконатів і метагафнатів:



Тільки титанати, цирконати і гафнати лужних металів здатні розчинятися у воді, всі інші солі цього типу є нерозчинними. Кислотна функція сполук  $\text{EO}_2$  і  $\text{E}(\text{OH})_4$  мала, тому розчинні титанати, цирконати, гафнати за наявності води сильно гідролізують з утворенням відповідних гідроксидів.

Гідроксиди  $\text{E}(\text{OH})_4$  — білі, погано розчинні у воді сполуки, вони здатні до утворення колоїдних розчинів.

Титан, подібно до Германію і Стануму, може утворювати гідроксиди двох форм:  $\alpha$ - і  $\beta$ -.  $\alpha$ -Гідроксиду титану відповідає формула  $\text{H}_4\text{TiO}_4$ , або  $\text{TiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $\alpha$ -титанатна кислота),  $\beta$ -титанатну кислоту можна записати як  $\text{H}_2\text{TiO}_3$ , або  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ , вона інертніша, ніж  $\text{H}_4\text{TiO}_4$ , погано розчиняється в лугах і кислотах, розчиняється тільки у фторидній, а під час нагрівання — в концентрованій сульфатній кислоті.

У разі тривалого зберігання  $\alpha$ -титанатна кислота перетворюється на  $\beta$ -титанатну кислоту. Сплавленням  $\text{H}_2\text{TiO}_3$  з лугами залежно від кількості лугу можна добути орто-, мета- або політитанати.

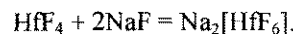
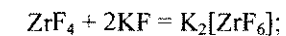
Оскільки гідроксиди  $\text{E}(\text{OH})_4$  амфотерні, вони здатні розчинятися у сильних кислотах з утворенням розчинних солей  $\text{E}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{E}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{E}(\text{ClO}_4)_4$ . Малорозчинними солями Цирконію і Гафнію є йодати, фосфати, оксалати. Як солі дуже слабких основ сполуки  $\text{E}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{E}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{E}(\text{ClO}_4)_4$  тощо у розчині гідролізують з утворенням основних солей  $\text{E}(\text{OH})_2(\text{ClO}_4)_2$ ,  $\text{E}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ ,  $\text{E}(\text{OH})_3\text{NO}_3$ , які часто записують як солі титанілу  $\text{TiOSO}_4$ , цирконілу  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ , гафнілу  $\text{HfOSO}_4$ . Солі карбонатної, сульфідної, нітритної та інших слабких кислот у водному розчині добути не можна.

Через високу здатність галогенідів до гідролізу їх краще добувати в сухому вигляді. В разі надлишку галогенів метали підгрупи Титану досить енергійно сполучаються з ними з утворенням сполук  $\text{EF}_4$ , які відзначаються координаційною ненасиченістю атомів металів. Від  $\text{TiF}_4$  до  $\text{HfF}_4$  посилюється донорно-акцепторна взаємодія атома металу з атомами галогенів, сполученими з іншими атомами, що приводить до утворення кристалів:  $\text{TiCl}_4$  — рідина, а всі інші тетрагалогеніди — тверді речовини.

На відміну від  $\text{EF}_4$ , хлориди, броміди, йодиди елементів підгрупи Титану в твердому стані мають молекулярні ґратки.

Із тетрагалогенідів найширше використовується  $\text{TiCl}_4$ , з якого добувають металічний титан.

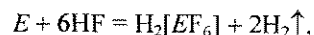
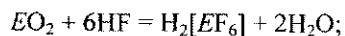
Тетрагалогеніди титану та його аналогів можуть сполучатися з галогеноводневими кислотами і відповідними галогенідами з утворенням комплексних сполук (к. ч. = 6; 8). Найлегше утворюються розчинні фториди:



Одночасно утворюються фтороцирконати і фторогафнати складу  $\text{Me}_3[\text{EF}_7]$  і  $\text{Me}_4[\text{EF}_8]$ .

Утворенням міцних фторидних комплексів можна пояснити розчинення оксидів і гідроксидів титану(IV) та його аналогів, а також розчинення вільних металів у фторидній кислоті:





Хлоридні комплекси елементів підгрупи Титану нестійкі, тому метали цієї підгрупи в хлоридній кислоті не розчиняються (за винятком титану).

Сульфіді  $TiS_2$  і  $ZrS_2$  можна добути під час нагрівання сірки з металами або під час сильного нагрівання оксиду  $EO_2$  з сірковуглецем.

Відповідні нітриди елементів  $EN$  можна добути не тільки прямим синтезом, а й внаслідок високотемпературної взаємодії карбідів елементів  $EC$  з азотом або оксидів  $EO_2$  з вуглецем і азотом.

Високотемпературним синтезом або взаємодією  $EO_2$  з вуглецем добувають карбіди  $EC$ . Карбіди, як і нітриди елементів підгрупи Титану,— кристалічні речовини, дуже тверді, тугоплавкі (3000—4000 °C), добре проводять електричний струм і хімічно інертні.

Аналогічні властивості мають силіциди  $ESi_2$  і бориди  $EB$ ,  $EB_2$ .

Надзвичайно тверді матеріали на основі  $TiC$ , що містять  $WC$ , також використовуються для добування твердих сплавів, з яких виготовляють свердла, різці,  $TiC$  застосовують для видалення кисню зі сталі під час виплавляння,  $TiN$ — для шліфування коштовних каменів, із  $TiB_2$  виготовляють деталі турбін, турбогенераторів і ракет.

Оксид титану(IV)  $TiO_2$  широко застосовується в техніці, є каталізатором багатьох органічних синтезів. Білило на основі  $TiO_2$  характеризується високою міцністю, кислото- і світлостійкістю.

Карбід цирконію  $ZrC$  використовують для різання скла і шліфування,  $ZrO_2$  добавляють у шихту для виготовлення важкоплавкого скла, емалей та поливи. Розроблено технологію добування фіанітів— великих прозорих кристалів  $ZrO_2$  з домішками  $HfO_2$ . Фіаніти мають дуже великий показник заломлення світла, вони тверді, міцні, хімічно надзвичайно стійкі. Їх застосовують у техніці і для виготовлення прикрас.

#### § 15.4. ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ГОЛОВНОЇ І ПОБІЧНОЇ ПІДГРУП IV ГРУПИ

Наявність невеликої кількості електронів в зовнішніх електронних шарах атомів елементів головної та побічної підгруп IV групи свідчить, що ці елементи подібні до металів. І справді, серед елементів головної підгрупи IV групи тільки Карбон і Силіцій виявляють властивості неметалів, всі інші елементи як головної, так і побічної підгруп є металами.

Завдяки наявності чотирьох електронів у зовнішньому електронному шарі атомів елементів підгрупи Карбону та двох  $d$ -електронів у передостанньому і двох  $s$ -електронів у зовнішньому електронному шарі атомів елементів підгрупи Титану ці елементи можуть бути чотиривалентними. Проте Карбон та його аналоги здатні виявляти також ступені окиснення від +4 до -4, оскільки стабільність зовнішнього електронного шару може визначатись для їхніх атомів як відщепленням, так і приєднанням чотирьох електронів.

У головній підгрупі IV групи елементів із зростанням протонних чисел їхніх атомів в утворенні хімічних зв'язків все більшу роль починають відігравати  $d$ - і  $f$ -підрівні, водночас роль пари  $s^2$ -електронів зменшується. Тому максимальна ковалентність і стійке координаційне число для цих елементів зростають, а величина стійкого ступеня окиснення зменшується. Так, для Германію найхарактерніший ступінь окиснення +4, для Плюмбуму +2, для Стануму різниця в станах окиснення виявляється не так різко, хоча похідні  $Sn(IV)$  стійкіші.

На відміну від елементів головної підгрупи IV групи від Титану до Цирконію атомні та йонні радіуси зростають дуже незначною мірою ( $Zr$  і  $Hf$  мають майже однакові радіуси— ефект лантановидного стиснення), а величина стійкого ступеня окиснення зростає. Сполуки Титану(IV) порівняно легко відновлюються до сполук з нижчими ступенями окиснення, а Цирконій і Гафній майже в усіх сполуках виявляють ступені окиснення +4. Цим елементи підгрупи Титану відрізняються від елементів головної підгрупи, для яких характерний перехід  $E(IV) \rightarrow E(II)$  з ростом протонного числа їхніх атомів.

Елементи побічної підгрупи IV групи подібні до металів підгрупи Германію, особливо це стосується сполук, в яких ці елементи чотиривалентні. Гідроксиди елементів підгруп Титану і Германію амфотерні і можуть існувати у двох формах:  $\alpha$ - і  $\beta$ -. Подібно до силікатної кислоти гідроксиди титану, цирконію, а також германію і стануму(IV) здатні до утворення гетерополікислот.

Незважаючи на те що Титан, Цирконій і Гафній належать до окремої підгрупи, вони подібні до типових елементів IV групи і закономірно продовжують ряд Карбон—Силіцій. Це стає помітним у разі зіставлення властивостей оксидів цих елементів  $EO_2$ . У ряду  $C$ — $Hf$  кислотна функція  $EO_2$  поступово послаблюється.

#### Запитання для самоконтролю

1. Чому за своїми властивостями Цирконій і Гафній більш подібні між собою, ніж Титан і Цирконій?
2. Напишіть рівняння реакцій розчинення цирконію і гафнію в суміші нітратної і фторидної кислот. Назвіть комплексні кислоти, що утворюються внаслідок реакції.

3. Схарактеризуйте  $\alpha$ -титанатну та  $\beta$ -титанатну кислоти. Чим вони відрізняються за властивостями?
4. Які продукти утворюються внаслідок реакції гідролізу хлориду титану(IV)?
5. Що спільного і відмінного у властивостях елементів головної і побічної підгруп IV групи?

## Розділ 16

### ЕЛЕМЕНТИ ПОБІЧНОЇ ПІДГРУПИ V ГРУПИ (ПІДГРУПА ВАНАДІЮ)

#### § 16.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ПІДГРУПИ ВАНАДІЮ

До побічної підгрупи V групи періодичної системи елементів належать Ванадій V, Ніобій Nb і Тантал Ta. Ці елементи є металами, про що свідчить наявність у зовнішньому електронному шарі їхніх атомів одного або двох електронів.

Будову зовнішніх електронних шарів атомів цих елементів можна зобразити формулами: V ( $3d^3 4s^2$ ), Nb ( $4d^4 5s^1$ ), Ta ( $4f^{14} 5d^3 6s^2$ ), у Ніобію один  $5s$ -електрон «провалюється». Отже, валентними в атомах цих елементів можуть бути 5 електронів —  $d$ -електрони передостаннього і  $s$ -електрони зовнішнього шару. Ванадій та його аналоги утворюють сполуки, в яких виявляють різні ступені окиснення, найстійкішим для них є ступінь окиснення +5.

У підгрупі Ванадію зі збільшенням протонного числа елементів радіуси атомів зростають незначною мірою, у Ніобію і Танталу вони однакові (ефект лантановидного стиснення), тому Ніобій і Тантал за властивостями більш подібні один до одного.

Як і для інших  $d$ -елементів, максимальна ковалентність Ванадію та його аналогів дорівнює 9. Стійкі координаційні числа Ніобію і Танталу — 6 і 7, іноді 8 і 9.

Вміст Ванадію у земній корі становить 0,015, Ніобію —  $10^{-3}$ , Танталу —  $2 \cdot 10^{-4}$  %. Ванадій, Ніобій і Тантал — розсіяні елементи. Найважливішими мінералами Ванадію є ванадит  $Pb_3(VO_4)_2 \cdot PbCl_2$ , патроніт  $VS_2$ , карнотит  $KUO_2 \cdot VO_4 \cdot 1,5H_2O$ . У вигляді домішки Ванадій міститься у бурій залізній руді і титаномагнетитах.

Ніобій трапляється в мінералах колумбіті  $(Fe, Mn)(Nb, Ta)_2O_6$  та пірохлорі  $(Ca, Na)_2(Nb, Ti)(O, F)_7$ , в яких крім оксидів ніобію містяться оксиди титану, рідкісноземельних елементів.

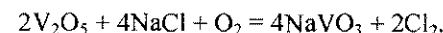
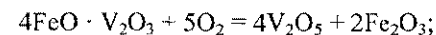
Тантал входить до складу мінералів колумбіту і танталіту (склад танталіту такий самий, як і колумбіту, тільки в танталіті дещо вищий вміст Танталу).

Природний Ванадій є сумішшю двох нуклідів:  $^{50}V$  (0,25 %) та  $^{51}V$  (99,75 %). Ніобій моноізотопний елемент. Тантал має два природних нукліди:  $^{180}Ta$  (0,0123 %) та  $^{181}Ta$  (99,9877 %).

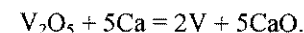
Незначні кількості Ванадію завжди є в організмах людини і тварин; не виключено, що цей елемент каталізує окисно-відновні процеси, що відбуваються в організмі.

#### § 16.2. ДОБУВАННЯ І ЗАСТОСУВАННЯ ЕЛЕМЕНТІВ ПІДГРУПИ ВАНАДІЮ

Майже половину ванадію добувають під час переробки залізних ванадій-вмісних руд. Руду збагачують гравітаційним та магнітним методами. Основною сировиною для добування металічного ванадію є шлак, що утворюється під час переробки чавуну на сталь. Ванадійвмісний шлак сплавляють за наявності кисню з хлоридом натрію за температури 800—900 °С. При цьому Ванадій окиснюється:

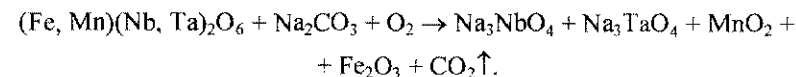


Під дією на метаванадат натрію розбавленого розчину сульфатної кислоти виділяється червоний оксид ванадію(V)  $V_2O_5$ . Щоб добути металічний ванадій, цей оксид відновлюють алюмінієм, магнієм або кальцієм:

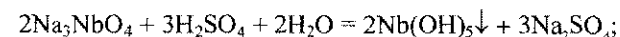


Внаслідок відновлення суміші оксидів феруму і ванадію коксом утворюється ферованадій — сплав заліза з ванадієм (35—70 %).

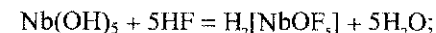
Танталоніобієві руди після збагачення спікають з содою за доступу кисню:

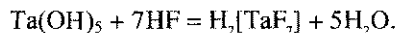


Спечену масу обробляють водою і лужний розчин ніобату і танталату натрію відділяють від осаду оксидів феруму і мангану. Під дією кислоти на розчини  $Na_3NbO_4$  і  $Na_3TaO_4$  утворюються білі осаді гідроксидів ніобію і танталу:



Гідроксиди ніобію і танталу відокремлюють фільтруванням і розчиняють у фторидній кислоті:





Утворені фторокислоти цих металів нейтралізують аміаком, і розчини амонійних солей піддають фракційній перекристалізації. Комплексна сіль  $(\text{NH}_4)_2[\text{TaF}_7]$  розчиняється гірше, ніж  $(\text{NH}_4)_2[\text{NbOF}_5]$ . Фтороніобатну і фторотанталатну кислоти іноді переводять не в амонійні, а в калійні солі, які також піддають фракційній перекристалізації. Добути калійні солі відповідних фторокислот відновлюють металічним натрієм. Процес проводять у спеціальних тиглях за високої температури:



Ніобій добувають аналогічно. Важливим методом добування Nb і Ta є електроліз розплавлених фторосолей  $\text{K}_2[\text{EF}_7]$  з домішками відповідних оксидів, які розчиняються у розплавленій солі.

Ванадій, ніобій, тантал — сріблясто-білі метали, тверді, пластичні, мають високу механічну міцність, кристали їх мають об'ємноцентровані кристалічні ґратки, стійкі проти дії води і повітря, мають високі температури плавлення і порівняно невелику густину, тому надзвичайно широко застосовуються в техніці. У табл. 25 подано деякі властивості елементів підгрупи Ванадію.

Таблиця 25. Деякі властивості елементів та простих речовин побічної підгрупи V групи

Назва елемента	Хімічний символ	Будова зовнішнього і передостаннього електронних шарів атома	Радіус атома, нм	Радіус йона $E^{5+}$ , нм	Енергія іонізації $E \rightarrow E^+$ , еВ	Густина, г/см <sup>3</sup>	Температура плавлення, °С	Температура кипіння, °С
Ванадій	V	$3d^3 4s^2$	0,134	0,059	6,71	6,11	1950	3309
Ніобій	Nb	$4d^4 5s^1$	0,146	0,066	6,88	8,57	2468	5127
Тантал	Ta	$5d^3 6s^2$	0,146	0,066	7,88	16,65	2996	5300

Ванадій і ніобій майже не зазнають нейтронної корозії, тому застосовуються в ядерній техніці. Із спеціальних сплавів, що містять домішки ніобію і танталу, виготовляють газові турбіни. Тантал придатний для виготовлення хімічних апаратів, застосовується в пластичній хірургії. Ніобій і тантал застосовують у радіотехнічній та електровакуумній промисловості. Ванадій здебільшого використовують у металургії у вигляді сплаву ферованадію. Деталі гідролітаків виготовляють із сплавів алюмінію з ванадієм, вони стійкі проти дії морської води. Для легування сталей використовується також ніобій; фероніобієва сталь зварюється значно краще, ніж звичайна.

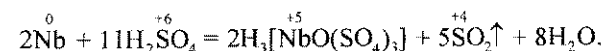
### § 16.3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕЛЕМЕНТІВ ПІДГРУПИ ВАНАДІЮ

За кімнатної температури всі метали підгрупи Ванадію виявляють високу хімічну пасивність, причиною якої є наявність на їхній поверхні захисної оксидної плівки. Активність цих металів під час нагрівання підвищується.

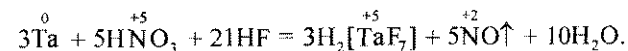
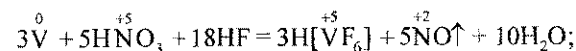
У сполуках Ванадій та його аналоги здебільшого виявляють ступені окиснення +5, однак можуть мати також ступені окиснення +4, +3, +2.

Хімічна активність металів у ряду V—Nb—Ta помітно послаблюється, в такій самій послідовності знижується також їхня здатність виявляти нижчі ступені окиснення.

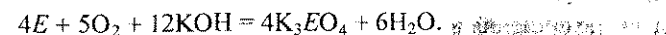
Кислоти-неокисники на ванадій та його аналоги не діють. Хлороводень під час нагрівання до 400—500 °С взаємодіє тільки з ванадієм з утворенням  $\text{VCl}_2$ . З кислотами-окисниками метали підгрупи Ванадію взаємодіють по-різному. Так, ванадій за кімнатної температури розчиняється лише в концентрованій фторидній кислоті і царській воді, а під час нагрівання — в концентрованих нітратній і сульфатній кислотах. Порошкоподібний ніобій під час нагрівання до 70 °С частково розчиняється в концентрованій  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



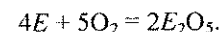
Нітратна кислота не взаємодіє ні з ніобієм, ні з танталом. фторидна — дуже повільно, найкраще метали підгрупи Ванадію розчиняються в суміші  $\text{HNO}_3$  і  $\text{HF}$  з утворенням розчинних фторовмісних кислот —  $\text{H}_2[\text{TaF}_7]$ ,  $\text{H}_2[\text{NbOF}_5]$ ,  $\text{H}_2[\text{NbF}_7]$ ,  $\text{H}[\text{VF}_6]$ :



За наявності окисників ванадій, ніобій і тантал розчиняються в розплавлених лугах з утворенням ванадатів, ніобатів, танталатів:



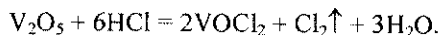
Під час нагрівання в атмосфері кисню метали підгрупи Ванадію утворюють порошкоподібні оксиди ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$  і  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  — білі,  $\text{V}_2\text{O}_5$  — червоний):



Крім  $\text{V}_2\text{O}_5$  добуто оксид ванадію(IV)  $\text{VO}_2$ , оксид ванадію(III)  $\text{V}_2\text{O}_3$  та оксид ванадію(II)  $\text{VO}$ .

Оксиди з нижчими ступенями окиснення ніобію, а особливо танталу добути значно важче, ніж ванадію. Всі оксиди елементів підгрупи Ванадію, за винятком  $\text{V}_2\text{O}_5$ , безпосередньо з водою не сполучаються;  $\text{V}_2\text{O}_5$  — кислотний оксид,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  і  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  — амфотерні.

Під час нагрівання до 1000 °С у струмені водню Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> відновлюється лише до чорного NbO<sub>2</sub>, а Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> взагалі не відновлюється. Отже, від V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> до Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> посилюються основні властивості, а в протилежному напрямку — окиснювальна здатність оксидів. Так, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> здатний окиснювати концентровану хлоридну кислоту:



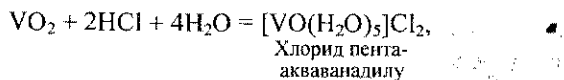
Щоб перевести сполуки ніобію(V) і танталу(V) у сполуки з нижчими ступенями окиснення цих елементів, необхідні надзвичайно енергійні відновники і підвищена температура.

Оксид ванадію(II) VO — сполука сірого кольору, з водою не взаємодіє, належить до основних оксидів, легко розчиняється у розбавлених розчинах кислот. Розчини похідних  $[V(H_2O)_6]^{2+}$  мають фіолетове забарвлення, яке досить швидко переходить у зелене внаслідок окиснення цього йона до  $[V(H_2O)_6]^{3+}$ . Під дією лугів на солі ванадію(II) осідає гідроксид V(OH)<sub>2</sub>, який легко окиснюється на повітрі.

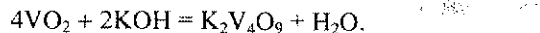
Оксид ванадію(III) V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — сполука чорного кольору, у воді не розчиняється, розчиняється в кислотах з утворенням солей, що містять гідратовані йони  $[V(H_2O)_6]^{3+}$ , які надають сполуці зеленого забарвлення.

Відповідні кристалогідрати VCl<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O, VI<sub>3</sub> · 6H<sub>2</sub>O також забарвлені у зелений колір. Оксид ванадію(III) V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і відповідний йому гідроксид V(OH)<sub>3</sub>, що добувають під дією лугів на солі ванадію(III), — амфотерні з переважанням основних властивостей.

Оксид ванадію(IV) VO<sub>2</sub> має тетрагональні кристалічні ґратки, утворюється в процесі обережного відновлення V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> воднем. Оксид VO<sub>2</sub> має синьо-блакитне забарвлення, у воді не розчиняється. Як амфотерний він легко розчиняється в кислотах і лугах. Під час розчинення в кислотах утворюються солі ванадилу VO<sup>2+</sup> синього кольору:



під час розчинення в розчинах лугів — тетраванадит:



У разі сплавляння VO<sub>2</sub> з лугами утворюються ванадити складу Me<sub>2</sub>VO<sub>3</sub>, Me<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ванадити дуже чутливі до дії окисників, в тім числі до кисню повітря.

Оксид ванадію(V) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> має червоно-жовте забарвлення, плавиться за температури 670 °С, належить до кислотних оксидів, є ангідридом слабкої кислоти HVO<sub>3</sub>. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> швидко розчиняється в розчинах лугів з утворенням різних ванадатів: K<sub>3</sub>VO<sub>4</sub>, K<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, K<sub>3</sub>V<sub>3</sub>O<sub>9</sub>.

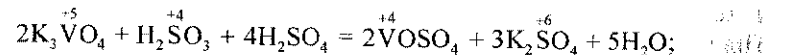
Продукт взаємодії V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> з водою частково розчиняється у воді, має склад H<sub>6</sub>V<sub>10</sub>O<sub>28</sub> (декаванадатна кислота). У кристалічному стані добуто гідрати H<sub>2</sub>V<sub>4</sub>O<sub>11</sub> (тетраванадатна кислота) і HVO<sub>3</sub> (метаванадатна кислота).

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> розчиняється також у концентрованих кислотах з утворенням сполук ванадилу(V), що містять групу VO<sub>2</sub><sup>+</sup>, отже, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> виявляє дещо амфотерні властивості.

З солей ванадатних кислот у лабораторній практиці досить поширеним є метаванадат амонію NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> — безбарвна речовина, розчин якої у воді має жовтий колір. Однак формули метаванадатів часто записують спрощено; метаванадати існують у полімерному стані.

Із водних розчинів ванадатів залежно від їх концентрації і рН середовища можна виділити орто-, ди-, тримета- і декаванадати. Більшість із них забарвлені і погано розчиняються у воді.

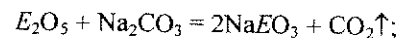
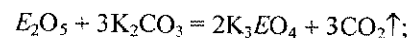
З погляду окисно-відновних властивостей V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> та відповідні йому кислоти і ванадати здатні виступати окисниками. Залежно від кислотності середовища і природи відновника утворюються сполуки ванадію(IV) або ванадію(III) і навіть ванадію(II):



Тетраметаванадат амонію

На відміну від ванадатних кислот, гідроксиди ніобію(V) і танталу(V) можна добути лише непрямим способом. Формули цих гідроксидів іноді записують у вигляді E<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · nH<sub>2</sub>O; це білі амфотерні речовини, які практично не розчиняються у воді і погано розчиняються в кислотах, основна функція їх дуже слабка. Гідроксиди ніобію(V) і танталу(V) добувають під дією на розчин ніобату (танталату) лужного металу розбавленого розчину кислоти, внаслідок чого утворюються гідратовані оксиди Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · nH<sub>2</sub>O і Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> · nH<sub>2</sub>O. Вони розчиняються в лугах, концентрований сульфатній і фторидній кислотах.

Відомі мета-(MeEO<sub>3</sub>), орто-(Me<sub>2</sub>EO<sub>4</sub>), піро(ди)-(Me<sub>4</sub>E<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), пента-(Me<sub>7</sub>E<sub>5</sub>O<sub>16</sub>) і гекса-(Me<sub>8</sub>E<sub>6</sub>O<sub>19</sub>) ніобати і танталати та їхні кристалогідрати. Мета-, орто-, диніобати і танталати утворюються під час сплавляння E<sub>2</sub>O<sub>5</sub> з лугами, оксидами або карбонатами лужних металів:



пента- і гексаніобати — внаслідок полімеризації аніонів орто- і дипіросолей у кислому середовищі.

Під час нагрівання метали підгрупи Ванадію сполучаються з галогенами з утворенням відповідних галогенідів. Термостійкість їх від фторидів до йодидів знижується. У ряду V—Ta стійкість пентагалогенідів зростає. Так, пентайодид ніобію розкладається під час нагрівання до температури, вищої за його температуру плавлення, а пентахлорид ванадію добути не вдалось. Добуто лише VF<sub>5</sub>, а для ніобію і танталу — всі EG<sub>5</sub>. Це один із виявів зростання стійкості сполук із ступенем окиснення +5 у ряду V—Nb—Ta.

Ванадій та його аналоги крім простих утворюють також комплексні галогеніди. Із збільшенням ролі *d*-підрівнів центрального атома зростає координаційне число. Для сполук Ванадію частіше виявляється к. ч. 4 і 6, для Ніобію і Танталу — 6 і 8. Так, сполуки EG<sub>5</sub> і EOF<sub>3</sub> утворюють численні фторо- і оксофторніобати і танталати:



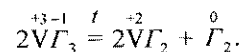
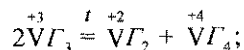
Ванадій здатний утворювати гексафторокомплекси K[VF<sub>6</sub>], Na[VF<sub>6</sub>]. Відомі також комплекси Me[NbCl<sub>6</sub>] і Me[TaCl<sub>6</sub>].

Із тетрагалогенідів добуто VF<sub>4</sub>, VCl<sub>4</sub>, NbCl<sub>4</sub>, TaCl<sub>4</sub>.

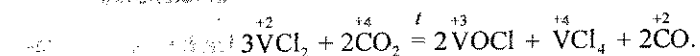
Під час нагрівання VCl<sub>4</sub> у струмені азоту утворюється трихлорид ванадію VCl<sub>3</sub>; VBr<sub>3</sub> і VI<sub>3</sub> добуто прямим синтезом, VF<sub>3</sub> — взаємодією V(OH)<sub>3</sub> з фторидною кислотою.

Нагріваючи EG<sub>5</sub> з кадмієм або свинцем до температури червоного жару, можна добути тригалогеніди ніобію і танталу.

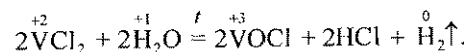
Галогеніди VG<sub>2</sub> утворюються в процесі нагрівання VG<sub>3</sub>, які піддаються диспропорціонуванню:



Найбільше вивчено дихлорид ванадію, який є сильним відновником:



У розчині він повільно окиснюється водою:



Всі галогеніди, у яких елементи підгрупи Ванадію виявляють нижчі ступені окиснення, є активними відновниками, причому здатність до відновлення від Ванадію до Танталу зростає. Під час нагрівання порошкоподібних металів підгрупи Ванадію в атмосфері азоту утворюються нітриди EN у вигляді сірих порошоків, які мають високі температури плавлення і високу корозійну

стійкість. Відомі нітриди V<sub>3</sub>N, Nb<sub>2</sub>N, Ta<sub>2</sub>N — всі вони є твердими розчинами вкорінення.

Нагріванням порошкоподібних металів підгрупи Ванадію з сіркою або сірководнем добувають їхні сульфіди з проміжним ступенем окиснення ES<sub>2</sub> у вигляді чорних порошоків.

З воднем V, Nb, Ta не утворюють стехіометричних сполук, однак легко утворюють тверді розчини. Порошкоподібні V, Nb, Ta адсорбують на своїй поверхні значні кількості водню. За звичайних умов склад гідридів коливається від E<sub>2</sub>H до EH.

Під час нагрівання металів підгрупи Ванадію з вуглецем утворюються карбіди EC, E<sub>2</sub>C, які мають високу корозійну стійкість і високі температури плавлення. Карбіди ніобію і танталу, як і карбіди деяких інших металів, є винятково термостійкими і твердими матеріалами (т. пл. NbC досягає 3500, т. пл. TaC — 3900 °C). Вироби з них виготовляють методом порошкової металургії. Карбіди ніобію і танталу широко використовують у металообробній промисловості для виготовлення різальних інструментів.

#### § 16.4. ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ГОЛОВНОЇ І ПОБІЧНОЇ ПІДГРУП V ГРУПИ

До головної підгрупи V групи входять як неметали, так і метали: у зовнішньому шарі атомів вони містять валентні *s*<sup>2</sup>*p*<sup>3</sup>-електрони, тобто елементи цієї підгрупи мають максимальний ступінь окиснення +5, а мінімальний –3.

Атоми елементів побічної підгрупи V групи у зовнішньому електронному шарі містять один-два *s*-електрони, у передостанньому шарі — 3—4 *d*-електрони. Отже, всі елементи підгрупи Ванадію є типовими металами. Проте участь в утворенні зв'язків можуть брати не тільки *s*-електрони зовнішнього електронного шару атома, а й *d*-електрони передостаннього. Тому Ванадій, Ніобій, Тантал утворюють сполуки, в яких виявляють різні ступені окиснення, але найстійкішими для них є сполуки, в яких вони мають ступінь окиснення +5.

Здатність до утворення сполук з нижчими ступенями окиснення елементів у підгрупі Ванадію, на відміну від елементів головної підгрупи, зростає знизу догори, тобто від Танталу до Ванадію. У головній підгрупі, навпаки, здатність до утворення сполук із ступенем окиснення елементів +5 від Нітрогену до Бісмуту знижується.

В елементів головної підгрупи радіуси атомів рівномірно зростають із збільшенням їхніх протонних чисел, отже, і властивості змінюються поступово.

Нітроген і Фосфор — типові неметали, але в ряду N—P—As—Sb—Bi чітко простежується посилення металічних ознак простих речовин. Зокрема, в цьому ряду стійкість неметалічних модифікацій зменшується, а металічних зростає. Послаблення неметалічних ознак елементів у ряду N—P—As—Sb—Bi

виявляється також в їхніх сполуках з Гідрогеном  $\text{EH}_3$ . У міру збільшення розмірів електронних хмар у ряду  $\text{N—P—As—Sb—Bi}$  полярність і міцність зв'язку  $\text{E—H}$  знижується. З цієї самої причини участь  $s^2$ -електронів у гібридизації зменшується, тому величина валентного кута  $\angle \text{HEN}$  наближається до  $90^\circ$ , і дипольний момент молекул зменшується. Отже, в ряду  $\text{NH}_3\text{—PH}_3\text{—AsH}_3\text{—SbH}_3\text{—BiH}_3$  стійкість сполук падає.

На відміну від елементів головної підгрупи V групи, в підгрупі Ванадію в міру збільшення протонних чисел елементів згущуються електронні шари в атомах. Про це свідчать зростання в ряду  $\text{V—Nb—Ta}$  енергії йонізації і характер зміни атомних і йонних радіусів.

Елементи підгрупи Ванадію, на відміну від елементів головної підгрупи V групи, не утворюють сполук з негативними ступенями окиснення. Ванадій та його аналоги утворюють з воднем тверді розчини вкорінення, що мають, як і метали, структуру об'ємноцентрованого куба.

Отже, відмінність властивостей елементів головної і побічної підгруп V групи значно більша, ніж елементів головної і побічної підгруп IV групи.

#### Запитання для самоконтролю

1. Що таке ефект лантаноїдного стиснення? Як він впливає на властивості елементів підгрупи Ванадію?
2. Напишіть формули оксидів ванадію та схарактеризуйте їхні властивості з погляду кислотно-основних та окисно-відновних перетворень.
3. Які продукти утворюються внаслідок взаємодії ортованадату калію з сульфитною кислотою в сильноокислому середовищі? Напишіть відповідне рівняння реакції.
4. Дайте порівняльну характеристику елементів головної і побічної підгруп V групи.

### Розділ 17

## ЕЛЕМЕНТИ ПОБІЧНОЇ ПІДГРУПИ VI ГРУПИ (ПІДГРУПА ХРОМУ)

### § 17.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ПІДГРУПИ ХРОМУ

До побічної підгрупи VI групи належать елементи Хром Cr, Молібден Mo і Вольфрам W. Всі вони є  $sd$ -елементами. Оскільки в останньому електронному шарі атомів цих елементів перебуває 1—2 електрони, вони характеризуються як метали.

В табл. 26 подано деякі властивості елементів підгрупи Хрому. У ряду  $\text{Cr—Mo—W}$  збільшуються потенціали йонізації; Mo і W внаслідок лантаноїдного стиснення мають близькі атомні та йонні радіуси, тому Молібден і Вольфрам за властивостями більше подібні один до одного, ніж до Хрому.

Таблиця 26. Деякі властивості елементів та простих речовин побічної підгрупи VI групи

Назва елемента	Хімічний символ	Будова зовнішнього і передостаннього електронних шарів атома	Радіус атома, нм	Радіус йона $E^{6+}$ , нм	Енергія йонізації $E \rightarrow E^+$ , еВ	Густина, г/см <sup>3</sup>	Температура плавлення, °С	Температура кипіння, °С	Стандартний електродний потенціал процесу $E^{3+} \rightarrow E$ , В
Хром	Cr	$3d^5 4s^1$	0,127	0,035	6,76	7,2	1875	2430	-0,744
Молібден	Mo	$4d^5 5s^1$	0,139	0,065	7,10	10,3	2620	4830	-0,20
Вольфрам	W	$5d^4 6s^2$	0,140	0,065	7,98	19,3	3395	5900	-0,15

Максимальна ковалентність Хрому та його аналогів дорівнює 9, при цьому для їхніх атомів найхарактерніші  $d^2sp^3$ - і  $d^3s$  ( $sp^3$ )-гібридизовані стани, що відповідають координаційним числам 6 і 4. Відомі також сполуки, в яких координаційне число Mo і W дорівнює 8.

У сполуках Cr, Mo, W виявляють ступені окиснення від +1 до +6. Стійкими ступенями окиснення для Хрому є +3 і +6, для Молібдену і Вольфраму здебільшого +6.

На відміну від елементів підгрупи Ванадію, для яких найстійкішим є найвищий ступінь окиснення +5, у підгрупі Хрому високу стабільність виявляють не тільки сполуки зі ступенем окиснення елемента +6, а й +3 (Хром), +4 (Молібден).

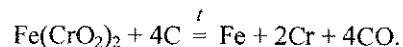
Як і інші  $d$ -елементи, Cr, Mo, W — амфотерні, для них характерні як катіонні, так і аніонні комплекси. Із зростанням ступеня окиснення елемента стійкість аніонних комплексів зростає, а катіонних — зменшується. Наприклад, для Cr (II) характерні катіонні комплекси, для Cr(III) можливі і катіонні, і аніонні, а для Cr(VI), Mo(VI) і W(VI) — аніонні.

### § 17.2. ХРОМ. ДОБУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ХРОМУ

Вміст Хрому в земній корі становить  $3,5 \cdot 10^{-2}$  %. Хром трапляється в природі тільки у зв'язаному стані. Основним мінералом Хрому є хромистий залізняк  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ .

Відомо чотири стабільні ізотопи Хрому з масовими числами 50, 52, 53 і 54.

Оскільки хром використовують здебільшого для легування сталей, найчастіше виплавляють ферохром, який добувають відновленням хромистого залізняку:

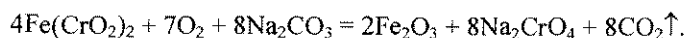


Чистий хром добувають відновленням  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  алюмінієм або силіцієм:

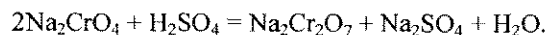


(добавляння  $\text{CaO}$  запобігає утворенню силікатів хрому).

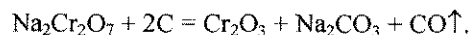
Необхідний для добування чистого хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  виділяють із хромистого залізняку сплавлянням його з содою за доступу кисню:



Хромат натрію, що утворився, розчиняють у воді й обробляють сульфатною кислотою:



$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  викристалізують із розчину і далі відновлюють вуглецем:



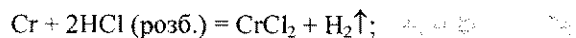
Хром високого ступеня чистоти добувають електролізом водного розчину, що містить близько 25 % оксиду хрому(VI) і до 0,2 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Хром — сріблясто-білий метал, який легко піддається механічній обробці. Кристали його мають об'ємноцентровані кубічні ґратки. З хрому можна вигягувати дріт і виковувати тонькі платівки. Хром — найтвердіший з усіх металів, має високу температуру плавлення (1875 °C).

Завдяки високим твердості, корозійній стійкості та тугоплавкості хром широко використовується для легування сталей, покриття металічних виробів (хромування).

Хром однаково легко утворює сполуки, в яких виявляє ступені окиснення +3 і +6. Відомі нестійкі сполуки Хрому(II), які є добрими відновниками.

Хром у ряду електрохімічних потенціалів розміщується до водню, але завдяки утворенню на його поверхні тонкої захисної оксидної плівки він майже не піддається корозії. За кімнатної температури хром хімічно малоактивний. Він може розчинятися в кислотах-неокисниках (у розбавлених розчинах хлоридної і сульфатної кислот), при цьому утворюються солі Хрому(II):



Хром під дією концентрованих  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{HNO}_3$  переходить у пасивний стан.

Солі Хрому(II), утворені сильними кислотами, розчинні у воді, з водного розчину кристалізуються у вигляді кристалогідратів:  $\text{CrSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{CrBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Солі Cr(II) — сильні відновники.

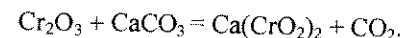
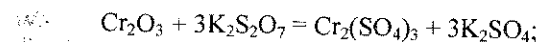
Під дією лугів на солі Хрому(II) утворюється жовтий осад гідроксиду хрому(II). Гідроксид хрому  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  й оксид хрому(II)  $\text{CrO}$  виявляють основні властивості. Хром здатний безпосередньо сполучатися з киснем з утворенням оксиду хрому(III)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а у вигляді дрібнодисперсного порошку на повітрі самозаймається. Найстійкішим оксидом хрому є  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Оксид хрому(IV)  $\text{CrO}_3$  менш стійкий; його добувають під дією концентрованої сульфатної кислоти на дихроматі:



Оксид хрому(VI) — кислотний оксид, осідає у вигляді темно-червоних кристалів голчастої форми.  $\text{CrO}_3$  — отруйна речовина (смертельна доза 0,1 г).

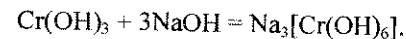
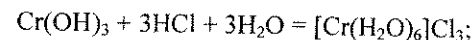
Оксид хрому(III) має зелене забарвлення, досить стійкий проти дії хімічних реагентів, його використовують як зелену фарбу;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  і відповідний йому гідроксид  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  амфотерні. Отже, в ряду  $\text{CrO}$ —  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ —  $\text{CrO}_3$  основні властивості послаблюються, а кислотні посилюються:  $\text{CrO}$  — основний,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  — амфотерний, а  $\text{CrO}_3$  — кислотний оксид.

У кристалічному стані оксид хрому(III) має чорне забарвлення і металічний блиск, хімічно інертний, у воді, кислотах і лугах не розчиняється. Його амфотерна природа виявляється під час сплавляння з лугами, основними оксидами, карбонатами лужних металів, з дисульфатом або гідрогенсульфатом калію:



Хроміти типу  $\text{Me}(\text{CrO}_2)_2$  є координаційними полімерами, тобто змішаними оксидами. Природним хромітом є змішаний оксид Fe(II) і Cr(III) — хромистий залізняк  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ .

Гідроксид хрому(III) має сіро-синє забарвлення, амфотерний, добувають його під дією лугів на розчинні солі Хрому(III). У разі осадження з розчинів він має змінний склад:  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , під час стояння поступово переходить в  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  і втрачає активність. Свіжодобутий гідроксид хрому(III) добре розчиняється в кислотах і лугах:



Аквакомплекс  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  має синьо-фіолетове забарвлення, як і кристалогідрати солей Хрому(III).

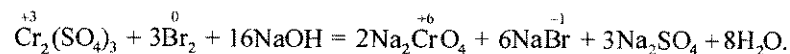
Солі Хрому(III), утворені сильними кислотами, добре розчиняються у воді і є сильними електролітами. З водних розчинів кристалізуються у вигляді кристалогідратів.

Біля катіона  $\text{Cr}^{3+}$  можуть координуватись не тільки молекули води, а й інші ліганди. Під дією аміаку на солі Хрому утворюються такі комплексні сполуки:  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$  тощо.

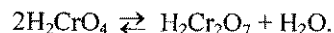
За наявності таких лігандів, як  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ , Хром утворює координаційні сфери авіонного типу:  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_6]$ ,  $\text{Rb}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$ ,  $\text{Cs}_3[\text{CrCl}_6]$ .

З солями лужних металів, амонію Хром(III) утворює подвійні солі типу галунів:  $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Кристали цих солей, як і кристали інших галунів, мають форму октаєдрів, забарвлені у фіолетовий колір. Хромоамонійний галун використовується для дублення шкір і як протрава під час фарбування.

В окисно-відновних реакціях солі Хрому(III) можуть виступати як відновники, що найкраще виявляється в лужному середовищі:



Внаслідок окиснення солей Хрому(III) утворюються хромати — солі хроматної кислоти  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ . Цю кислоту можна добути під час розчинення кислотного оксиду  $\text{CrO}_3$  у воді. Хроматна кислота  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , як і дихроматна  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , відома лише в розчині. У водних розчинах вони перебувають у стані рівноваги:

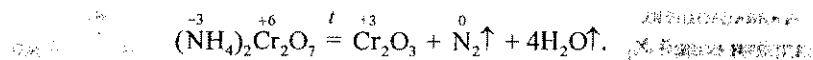


Хромати лужних та лужноземельних металів, магнію, амонію, талію, п्लумбуму мають жовте забарвлення, дихромати — оранжеве. Розчинними у воді є лише солі лужних металів, магнію і кальцію. В кислих розчинах, як правило, утворюються дихромати, в лужних — хромати.

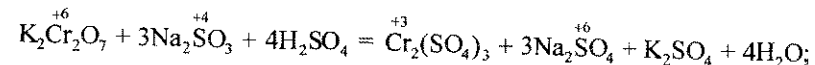
Дихромати досить термостійкі. Хроматний ангідрид, хромати і дихромати — отруйні. Хромат п्लумбуму(II)  $\text{PbCrO}_4$  має жовте забарвлення, під назвою «жовтий крон» використовується як жовта олійна фарба.

Відомі похідні полімерних авіонних комплексів Хрому(VI), наприклад:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  — дихромат,  $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$  — трихромат,  $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$  — тетрахромат, поліхромати  $\text{K}_2[\text{CrO}_4(\text{CrO}_3)_{n-1}]$ . Відповідні поліхроматам кислоти не добути.

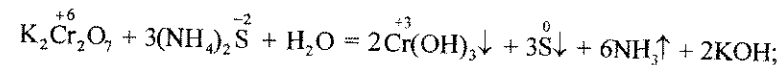
Сполуки Хрому(VI) — сильні окисники. У сухому вигляді хромати гірше вступають в окисно-відновні реакції, ніж у розчині. Сухий дихромат калію «хромпію» здатний окиснювати метали, сірку, тому його використовують у сірниковому виробництві та для виготовлення запалів. Сухий дихромат амонію під час нагрівання розкладається, що також є наслідком відновлення хрому(VI):



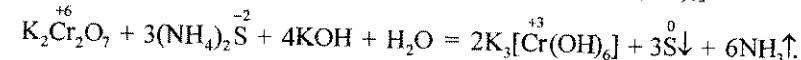
Під час відновлення дихроматів у кислому середовищі утворюються похідні катіонного комплексу  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ :



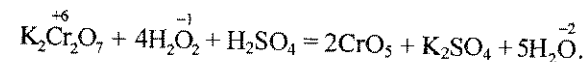
у нейтральному середовищі — гідроксид хрому(III):



у лужному середовищі — похідні аніонного комплексу  $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$ :



Йони  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  у кислому розчині взаємодіють з пероксидом водню і переходять у пероксид хрому, що має синє забарвлення. Реакція відбувається за рівнянням



Пероксид хрому, розчиняючись у воді, дає надхроматну кислоту  $\text{H}_2\text{CrO}_6$ . Ця реакція дуже чутлива і є якісною реакцією виявлення хрому.

Найбільшу окиснювальну активність хромати виявляють у кислому середовищі. Тому дихромат калію в суміші з концентрованою сульфатною кислотою використовують для миття хімічного посуду (хромова суміш —  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ).

Хром сполучається з галогенами дещо легше, ніж з киснем. Під час нагрівання хрому з фтором може утворитися дуже нестійкий фторид червоного кольору  $\text{CrF}_5$ . Галогеніди хрому  $\text{CrF}_3$  і  $\text{CrI}_3$  можна добути у вигляді кристалогідратів під час взаємодії  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  з  $\text{HF}$  і  $\text{HI}$ .

Під час нагрівання хрому з сіркою утворюється сульфід хрому(III)  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ . Його можна добути також внаслідок взаємодії  $\text{CrCl}_3$  з  $\text{H}_2\text{S}$ . Виділити сульфід хрому(III)  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  з водних розчинів неможливо, оскільки він у водних розчинах повністю гідролізує.

Хром за високої температури здатний сполучатися з вуглецем з утворенням тугоплавкого і дуже твердого карбіду хрому  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  ( $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ).

Сполуки Хрому знаходять широке застосування. Дихромат калію часто використовують як окисник в органічних синтезах,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  — як протраву під час фарбування, хромові галуни  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  — під час дублення шкір, солі Хрому(III) — як відновники в кубовому фарбуванні. Сполуки Хрому  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbCrO}_4$ ,  $\text{Pb}_2(\text{OH})_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{ZnCrO}_4$  є пігментами фарб і лаків,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  застосовують як абразив.



### § 17.3. МОЛІБДЕН І ВОЛЬФРАМ. ДОБУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ МОЛІБДЕНУ І ВОЛЬФРАМУ

Вміст Молибдену у земній корі становить  $10^{-3}$ , Вольфраму —  $7 \cdot 10^{-3}$  %. Найважливішими мінералами Мо і W є: молибденіт  $\text{MoS}_2$ , шееліт  $\text{CaWO}_4$ , вольфраміт  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ . Мінерали, що містять Молибден, здебільшого трапляються в поліметалічних рудах.

Молибден існує у вигляді семи стабільних ізотопів з масовими числами 92—100, Вольфрам має п'ять ізотопів.

Металічний молибден і вольфрам добувають під час складної переробки відповідних руд.

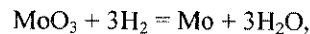
Молибденові руди піддають флотації, добуті концентрати переробляють піро- і гідрометалургійним методами.

За пірометалургійним методом концентрат випалюють:

$$2\text{MoS}_2 + 7\text{O}_2 = 2\text{MoO}_3 + 4\text{SO}_2$$

за гідрометалургійним — молибден вилучають у вигляді сполуки  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , термічним розкладанням якої добувають  $\text{MoO}_3$ .

Металічний молибден можна добути також відновленням  $\text{MoO}_3$  різними відновниками (Ca, Al, Mg, Zn тощо). Порошкоподібний молибден із ступенем чистоти 99,5 % добувають за рівнянням реакції



який потім переробляють методами порошкової металургії. Досить чистий молибден добувають електролізом  $\text{K}_3[\text{MoCl}_6]$ , розчиненого у розплавленій суміші  $\text{KCl} + \text{NaCl}$ .

Руди Вольфраму збагачують. Концентрати, що містять  $\text{CaWO}_4$ , переробляють спіканням з содою і піском. Вольфрамат натрію, що утворився, за допомогою  $\text{HCl}$  переводять в осад вольфраматної кислоти  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , що має жовте забарвлення. Вольфраматну кислоту прожарюють і добувають  $\text{WO}_3$ .

Металічний вольфрам добувають відновленням оксиду вольфраму(VI) воднем за температури 850—1200 °C з наступним спіканням порошку, що утворився. Вольфрам особливо високого ступеня чистоти добувають відновленням  $\text{WF}_6$  воднем.

Молибден і вольфрам — сріблясто-білі метали, легко піддаються механічній обробці, надзвичайно тверді і тугоплавкі. Вольфрам має найвищу температуру плавлення 3395 °C. Стійкі за звичайних умов модифікації Мо і W мають структуру об'ємноцентрованого куба. На властивості металів значною мірою впливають домішки.

Завдяки великій корозійній стійкості, твердості та тугоплавкості молибден і вольфрам широко використовують для легування сталей, в електровакуумній техніці.

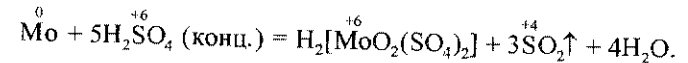
Значна кількість видобутого вольфраму йде на виготовлення ниток розжарювання для електроламп, електродів кенотронів та антикатодів рентгенівських трубок. Із сплаву вольфраму з нікелем і міддю (важкий метал) виготовляють контейнери, в яких зберігають радіоактивні ізотопи.

У сполуках Молибден і Вольфрам можуть виявляти змінні ступені окиснення, але найстійкішим для них є ступінь окиснення +6.

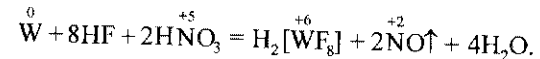
Атоми Молибдену і Вольфраму у сполуках утворюють зв'язки за участю всіх своїх валентних електронів, а атоми Хрому через більшу різницю в енергетичних станах їх 3d- і 4s-електронів під час сполучення з іншими елементами не відразу віддають всі валентні електрони. Цим зумовлена вища хімічна активність Хрому, оскільки віддати два або три електрони для утворення ковалентних зв'язків легше, ніж шість.

Молибден і вольфрам стоять у ряду електрохімічних потенціалів до водню, однак вони виявляють малу хімічну активність, оскільки їхні поверхні вкриті дуже міцними захисними оксидними плівками. Ці метали не взаємодіють з кислотами-неокисниками. Молибден повільно реагує з  $\text{HNO}_3$  і концентрованою  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , активніше з царською водою, сумішшю  $\text{HNO}_3$  і  $\text{HF}$ . Вольфрам розчиняється тільки в суміші  $\text{HNO}_3$  і  $\text{HF}$ .

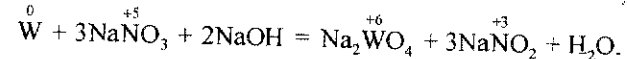
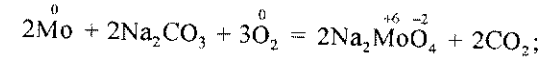
Під час розчинення Мо в гарячій концентрованій  $\text{H}_2\text{SO}_4$  відбувається реакція



Розчинення вольфраму в суміші  $\text{HNO}_3$  і  $\text{HF}$  відбувається з утворенням міцного фторокомплексу:



За високих температур Мо і W здатні взаємодіяти з розплавами лугів за наявності окисників з утворенням молибдатів і вольфраматів:



Під час нагрівання, особливо у дуже подрібненому стані, Мо і W здатні окиснюватися неметалами. Оксиди  $\text{MoO}_3$  і  $\text{WO}_3$  утворюються під час сильного нагрівання металів за наявності кисню.

$\text{MoO}_3$  (білий) і  $\text{WO}_3$  (жовтий) — кристалічні речовини, як і  $\text{CrO}_3$ , належать до кислотних оксидів. Кислотна функція їх знижується в ряду  $\text{Cr}—\text{Mo}—\text{W}$ .  $\text{MoO}_3$  і  $\text{WO}_3$ , на відміну від  $\text{CrO}_3$ , у воді не розчиняються, а відповідні їм кислоти слабкі ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$  — кислота середньої сили).

Термостійкість сполук  $\text{EO}_3$  зменшується в напрямку, протилежному послабленню кислотної функції.  $\text{MoO}_3$  і  $\text{WO}_3$  дуже термостійкі.

Розчинними у воді є тільки молібдати і вольфрамати лужних металів та алюмінію. Молібдати і вольфрамати безбарвні.

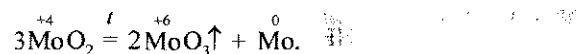
Для Mo(VI) і W(VI) відомі численні похідні полімерних аніонних комплексних сполук, наприклад  $H_2Mo_3O_{11}$  — тримолібдатна,  $H_2W_4O_{13}$  — тетравольфраматна та інші кислоти. Доведено існування і таких кислот, як  $H_6Mo_6O_{21}$ ,  $H_6W_7O_{24}$  і деяких складніших.

Особливістю сполук Mo(VI) і W(VI) є їх здатність до утворення багатьох гетерополісполук. При цьому в ряду Cr—Mo—W тенденція до утворення таких сполук зростає. Молібдатна і вольфраматна кислоти утворюють гетерополікислоти на основі ортоборатної, ортосилікатної, ортофосфатної, ортоарсенатної і деяких інших. Так, відомі кислоти  $H_4[Si(W_3O_{10})_4]$ ,  $H_3[P(Mo_3O_{10})_4]$ ,  $H_5[B(Mo_3O_{10})_4]$ . Добуто також солі цих кислот:  $(NH_4)_3[P(Mo_3O_{10})_4] \cdot 6H_2O$ ,  $K_5[B(Mo_3O_{10})_4] \cdot 18H_2O$ .

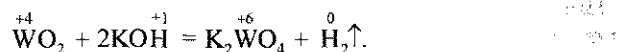
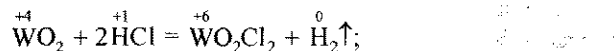
Сполуки Mo і W з нижчими ступенями окиснення цих елементів ще менш стійкі, ніж відповідні сполуки Хрому.

Із сполук Mo(III) добуто  $MoF_3$  (взаємодією  $MoF_5$  з Mo під час нагрівання), відновленням  $MoCl_5$  воднем або молібденом добуто  $MoCl_3$ . Бромід молібдену(III)  $MoBr_3$  і йодид молібдену(III)  $MoI_3$  добувають під час взаємодії молібдену з бромом і йодом.

Кількість сполук Mo(IV) і W(IV) обмежена. Оксид молібдену(IV)  $MoO_2$  утворюється під час окиснення молібдену водяною парою за температури  $800^\circ C$ , а також під час відновлення  $MoO_3$  воднем або аміаком за температури  $\sim 470^\circ C$ . Під час нагрівання  $MoO_2$  диспропорціонує:



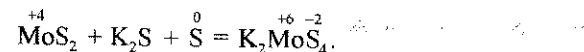
Оксид вольфраму(IV)  $WO_2$  добувають відновленням  $WO_3$  металічним вольфрамом або воднем. Під час нагрівання на повітрі  $WO_2$  швидко окиснюється до  $WO_3$ . Оксид вольфраму(IV) — сильний відновник, що добре ілюструється взаємодією його з хлоридною кислотою і лугами:



Добуто тетрагалогеніди ( $MoCl_4$ ,  $MoBr_4$ ,  $WF_4$ ,  $WCl_4$ ,  $WBr_4$ ) та дисульфіди ( $MoS_2$ ,  $WS_2$ ) молібдену і вольфраму.

Дисульфід молібдену під час нагрівання окиснюється киснем до  $MoO_3$  і відновлюється воднем до металічного Mo.

Під час сплавлення  $MoS_2$  з сіркою і сульфідами лужних металів утворюються розчинні тіосолі:



Із сполук Молібдену(V) і Вольфраму(V) відомі пентагалогеніди ( $MoF_5$ ,  $MoCl_5$ ,  $WCl_5$ ,  $WBr_5$ ), а також оксид молібдену(V) —  $Mo_2O_5$ .

Всі відомі сполуки Молібдену і Вольфраму з низькими ступенями окиснення цих елементів нестійкі і легко окиснюються.

Редокс-потенціали молібдат- і вольфрамат-іонів мають невеликі значення, тому навіть у сильнокислому середовищі ні йодид калію, ні оксид сульфур(IV) не здатні їх відновити. Досить сильні відновники, такі, як цинк, магній, здебільшого відновлюють зазначені йони до ступеня окиснення +5. Частковим відновленням молібдатів добувають так звану молібденову синь.

Під час відновлення Вольфраму з його сполук активними відновниками утворюється вольфраматна бронза, що має наближену формулу  $Na_2O \times W_2O_5 \cdot nWO_3$ , або  $Na_2O \cdot nWO_3 \cdot WO_2$ .

Залежно від умов відновлення вольфраматна бронза, крім жовтого, може бути забарвлена у червоний, синій та інші кольори. Вольфраматна бронза використовується для виробництва друкарських фарб, оскільки вона стійка проти дії повітря і води.

Для добування солей Молібдену і Вольфраму з низькими ступенями окиснення цих елементів відновлення молібдатів і вольфраматів проводять у кислому середовищі електрохімічно. Так добуто комплексні хлориди  $K_3[MoCl_6]$  та  $K_3[Mo_2Cl_9]$ , що мають червоне забарвлення, та  $K_3[W_2Cl_9]$ , забарвлений у жовто-зелений колір. Проте ці сполуки легко окиснюються киснем повітря і переходять у солі з вищими ступенями окиснення Молібдену і Вольфраму.

За високої температури молібден і вольфрам з вуглецем утворюють дуже тверді і тугоплавкі карбіди  $Mo_2C$ ,  $MoC$ ,  $WC$ ,  $W_2C$ . Карбід вольфраму  $WC$  виявляє надзвичайно високу твердість.

Все більшого практичного значення набувають різні композиційні матеріали, що містять Cr, Mo, W, в тім числі і кермети (кераміка + метал), наприклад, матеріал, що містить 72 % Cr і 28 %  $Al_2O_3$ .

Деякі сполуки Cr, Mo, W застосовують як каталізatori,  $MoS_2$  є важливим напівпровідниковим матеріалом, що використовується для виготовлення фотоелементів.

#### § 17.4. ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ГОЛОВНОЇ І ПОБІЧНОЇ ПІДГРУП VI ГРУПИ

Атоми елементів головної підгрупи VI групи в зовнішньому електронному шарі містять  $s^2p^4$ -електрони і належать до типових неметалів. Вони можуть виявляти змінні ступені окиснення (крім Оксигену) від -2 до +6.

До елементів побічної підгрупи VI групи належать типові метали.

У разі порівняння елементів підгруп Оксигену і Хрому простежується подібність властивостей їхніх сполук з найвищими ступенями окиснення елементів і відмінність властивостей сполук, де відповідні елементи виявляють нижчі ступені окиснення.

В елементів підгрупи Хрому, на відміну від елементів підгрупи Оксигену, металічна активність посилюється зі зменшенням їхніх протонних чисел. Однак існує аналогія між властивостями сполук Сульфуру(VI) і елементів підгрупи Хрому зі ступенем окиснення +6. Так, у ряду  $H_2SO_4—H_2CrO_4—H_2MoO_4—H_2WO_4$  сила кислот монотонно зменшується, а в ряду  $H_2SO_4—H_2SeO_4—H_2TeO_4$  дві перші кислоти мають приблизно однакову силу, а третя належить до слабких кислот. Оксиди  $SO_3$  і  $CrO_3$  легко взаємодіють з водою з утворенням кислот. Хромати за розчинністю подібні до сульфатів. Оксохлориди сульфуру  $SO_2Cl_2$  і хрому  $CrO_2Cl_2$  — рідини;  $SF_6$ ,  $MoF_6$ ,  $WF_6$  — гази тощо.

Проте між сполуками Сульфуру(VI) й аналогічними сполуками елементів підгрупи Хрому існують також істотні відмінності. Так, гексафториди елементів підгрупи Хрому, на відміну від  $SF_6$ , надзвичайно реакційноздатні. Оксохлориди сульфуру і хрому, перебуваючи в однакових агрегатних станах, гідролізують по-різному: перший до кінця, другий — оборотно.

Аналогів сполук  $H_2S$ ,  $H_2Se$ ,  $H_2Te$  у підгрупі Хрому немає; для елементів головної підгрупи VI групи характерні сполуки  $EO_2$  і  $H_2EO_3$ , а для елементів підгрупи Хрому оксиди  $EO_2$  мало характерні і, крім того, ці оксиди більш основні, ніж  $SO_2$ ,  $SeO_2$ ,  $TeO_2$ .

Для елементів побічної підгрупи VI групи, на відміну від елементів головної, характерне комплексоутворення, утворення ізополісполук, а також гетерополікислот. Ця здатність зростає в ряду  $Cr—Mo—W$ .

#### Запитання для самоконтролю

1. Чому Молібден і Вольфрам за своїми властивостями більш подібні між собою, ніж до Хрому?
2. Які продукти утворюються внаслідок реакції гідролізу хлориду хрому(III)?
3. Напишіть по декілька прикладів катіонних та аніонних комплексних сполук Хрому, Молібдену, Вольфраму. Дайте їм назви.
4. Напишіть рівняння реакції розкладу дихромату амонію. До якого типу окисно-відновних реакцій вона належить?
5. Напишіть рівняння реакцій розчинення молібдену в суміші нітратної і фторидної кислот та розчинення молібдену під час сплавляння з сумішшю нітрату натрію і твердого лугу.
6. Дайте порівняльну характеристику елементів головної і побічної підгруп IV групи.

## Розділ 18

### ЕЛЕМЕНТИ ПОБІЧНОЇ ПІДГРУПИ VII ГРУПИ (ПІДГРУПА МАНГАНУ)

#### § 18.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ПІДГРУПИ МАНГАНУ

До побічної підгрупи VII групи належать елементи Манган Mn, Технецій Tc і Реній Re, які є повними електронними аналогами з конфігурацією валентних електронів  $(n-1)d^5ns^2$ . Наявність у зовнішньому електронному шарі їхніх атомів лише двох електронів визначає металічну природу цих елементів.

Атоми Мангану та його аналогів утворюють хімічні зв'язки за рахунок орбіталей як зовнішнього, так і передостаннього електронного шару. Максимальна ковалентність Мангану, Технецію і Ренію дорівнює 9. Для них найхарактерніші  $d^2sp^3$ - і  $d^2s$ - (або  $sp^3$ -)гібридизовані стани. Для Ренію і Технецію відомі також сполуки, в яких вони перебувають у стані  $d^4sp^3$ - і навіть  $d^5sp^3$ -гібридизації.

Для Мангану характерні ступені окиснення +2, +4 і +7. Крім цього, існують сполуки Мангану зі ступенями окиснення +3 і +6. Для Ренію і Технецію найхарактернішим є ступінь окиснення +7.

В елементів підгрупи Мангану, як і в елементів інших побічних підгруп, від Mn до Re збільшується стійкість сполук, у яких ці елементи виявляють вищі ступені окиснення.

Зі зростанням ступеня окиснення Мангану та його аналогів тенденція до утворення цими елементами аніонних комплексних сполук зростає, а катіонних комплексних сполук — зменшується. Хімічна активність простих речовин у ряду Mn—Tc—Re послаблюється.

Таблиця 27. Деякі властивості елементів та простих речовин побічної підгрупи VII групи

Назва елемента	Хімічний символ	Будова зовнішнього і передостаннього електронних шарів атома	Радіус атома, нм	Радіус йона $E^{2+}$ , нм	Радіус йона $E^{7+}$ , нм	Енергія йонізації $E \rightarrow E^+$ , еВ	Густина, г/см <sup>3</sup>	Температура плавлення, °C	Температура кипіння, °C
Манган	Mn	$3d^54s^2$	0,130	0,052	0,046	7,43	7,4	1244	2120
Технецій	Tc	$4d^55s^2$	0,136	—	0,056	7,28	11,5	2200	4600
Реній	Re	$5d^56s^2$	0,137	0,072	0,056	7,87	20,9	3180	5640

У табл. 27 наведено деякі властивості елементів підгрупи Мангану. Технецій і Реній мають дуже близькі атомні радіуси, тому за властивостями вони більше подібні один до одного, ніж до Мангану.

## § 18.2. МАНГАН. ДОБУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ МАНГАНУ

Вміст Мангану в земній корі становить  $9 \cdot 10^{-2}$  %. Найпоширенішими мінералами Мангану є піролюзит  $MnO_2$ , марганцевий шпейс  $MnCO_3$ , брауніт  $Mn_2O_3$ , гаусманіт  $Mn_3O_4$ , родоніт  $MnSiO_3$ , марганцевий блиск  $MnS$ .

Манган — моноізотопний елемент. Невеликі кількості Мангану є в тканинах тваринних і рослинних організмів, це надзвичайно важливий мікроелемент для рослин. Нестача Мангану в ґрунтах і відповідно в рослинах призводить до розвитку специфічних захворювань кісток у тварин.

Йони Мангану є активаторами багатьох процесів обміну, каталізують процеси синтезу хлорофілу, кровотворення, утворення антитіл. Добова потреба дорослої людини в Мангані — 8 мг.

Манган добувають відновленням його оксидів вуглецем або силіцієм, рідше алюмінієм:



Якщо сировиною служить суміш піролюзиту й оксидів Феруму, то утворюється сплав мангану з залізом — фероманган. Найбільшу кількість мангану добувають у вигляді феромангану, в якому вміст Mn досягає 60—90 %. Він є джерелом мангану для металургійної промисловості, особливо багато його використовується під час виплавлення сталі. Щорічний видобуток мангану становить мільйони тонн.

Манган добувають також електролізом водного розчину  $MnSO_4$ . Невелику кількість металічного мангану в лабораторних умовах можна добути алюмінотермічним способом.

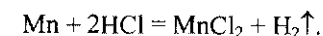
Манган — сріблясто-білий метал, твердий, стійкий проти дії води і повітря, тугоплавкий (температура плавлення  $1244^\circ C$ ). Манган, добутий звичайним способом, крихкий, а манган високого ступеня чистоти можна прокатувати і штампувати. Манган утворює кілька алотропних видозмін:  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - та  $\delta$ -манган.

За звичайної температури стійкою є  $\alpha$ -модифікація мангану, що має об'ємноцентровані кубічні ґратки.

Великі кількості мангану застосовують як добавку до сталей. Манганова сталь порівняно з простою має вищі механічні характеристики. Введення мангану в сталь сприяє її десульфурзації. Крім Сульфур Манган здатний зв'язувати в сталі й Оксиген. Залишок Мангану, що не прореагував з Сульфуром, залишається в сталі і підвищує її міцність.

Передостанній електронний шар атома Мангану  $3s^2 3p^6 3d^5$  досить стійкий, а оскільки у зовнішньому електронному шарі атома Мангану перебуває два  $s$ -електрони, ступінь окиснення +2 для нього є одним із найстійкіших. Тому під час взаємодії мангану з кислотами утворюються солі Мангану(II).

У ряду електрохімічних потенціалів манган розміщується до водню, він досить активно взаємодіє з розбавленими розчинами кислот-неокисників з виділенням водню:



Під час взаємодії з розбавленим розчином нітратної кислоти манган як активний метал відновлює  $HNO_3$  до нітрату амонію.

Манган, як і магній, легко розчиняється у воді за наявності хлориду амонію:



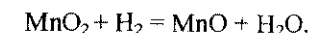
Завдяки високій активності манган легко окиснюється киснем повітря. Проте оксидна захисна плівка, що утворюється на його поверхні, захищає метал від подальшого руйнування. Ще стійкіша захисна плівка утворюється під дією на Mn холодної  $HNO_3$ .

У порошокподібному стані манган дуже енергійно сполучається з галогенами, киснем, сіркою, фосфором, силіцієм, азотом та іншими неметалами. Під час взаємодії мангану з хлором утворюється хлорид мангану  $MnCl_2$ , з фтором —  $MnF_3$  і  $MnF_4$ . З сіркою манган утворює сульфід мангану  $MnS$ . Відомий також дисульфід мангану  $MnS_2$ , який трапляється в природі.

Під час нагрівання манган здатний сполучатися з фосфором і азотом з утворенням фосфідів ( $Mn_2P$ ,  $MnP$ ,  $Mn_3P_2$ ) і нітридів ( $Mn_3N_2$ ,  $Mn_5N_2$ ,  $Mn_2N$ ,  $MnN$ ).

Манган утворює чотири оксиди:  $MnO$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_7$ . Найстійкішим з них є  $MnO_2$ , який існує в природі.

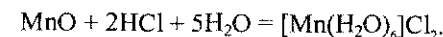
За наявності відновників  $MnO_2$  може відновлюватись до  $Mn(II)$ :



Найлегший спосіб добування  $MnO$  — термічне розкладання оксалату мангану:



$MnO$  — основний оксид, він легко розчиняється в кислотах з утворенням катіонних комплексних сполук:

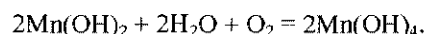


Аквакомплекс  $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$  має октаедричну будову, забарвлений у рожевий колір, входить до складу більшості багатих на воду кристалогідратів мангану(II) ( $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $MnSO_4 \cdot 6H_2O$  тощо), які також мають рожеве забарвлення. Під дією надлишку аміаку на солі Мангану(II) осаджується білий  $Mn(OH)_2$ ; амінокомплекси не утворюються.

Під дією надлишку ціаніду калію на розчинні солі Мангану(II) утворюються комплекси, що містять  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ -аніон. Так добуто сполуки гексаціаноманганат(II) калію  $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  темно-фіолетового кольору і гексаціаноманганат(II) натрію  $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  — кристали з аметистовим відтінком, що мають форму октаєдрів. Нерозчинними солями Мангану(II) є кристалогідрат сульфід (MnS · nH<sub>2</sub>O) тілесного кольору (безводна сіль має зелене забарвлення), карбонат (білий), оксалат, фторид тощо.

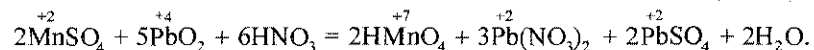
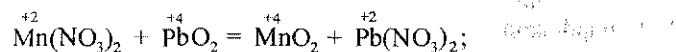
Солі Мангану(II) в кислому середовищі стійкі, у лужному — легко окиснюються.

Під дією лугів на солі Мангану(II) виділяється гідроксид Mn(OH)<sub>2</sub>, осад білого кольору, який на повітрі швидко окиснюється:



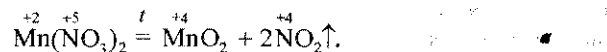
Mn(OH)<sub>2</sub> — основа середньої сили, лещо розчинна у воді (ДР ≈ 10<sup>-13</sup>).

Під дією сильних окисників солі Мангану(II) можуть окиснюватись як до MnO<sub>2</sub>, так і до MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>:



Остання реакція використовується в аналітичній хімії для виявлення сполук Мангану, оскільки в результаті утворюються йони MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> з характерним фіолетовим забарвленням.

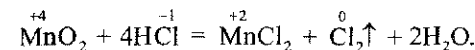
Оксид мангану(IV) MnO<sub>2</sub> в чистому вигляді можна добути термічним розкладанням нітрату мангану(II):



MnO<sub>2</sub> має темно-буре забарвлення, у воді не розчиняється; формула гідроксиду мангану(IV) Mn(OH)<sub>4</sub> є умовною, правильніше її слід записувати так: MnO<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>O. Під час нагрівання ця сполука легко втрачає воду і переходить у MnO<sub>2</sub>. MnO<sub>2</sub> і Mn(OH)<sub>4</sub> — амфотерні сполуки. Відомі також нестійкі сполуки Mn(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> і Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. Під час сплавляння MnO<sub>2</sub> з лугами утворюються манганати складу Me<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> і Me<sub>4</sub>MnO<sub>4</sub>.

Мінерал гаусманіт Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, що має темно-червоне забарвлення, можна розглядати як манганіт мангану (II) — Mn<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>.

Гідроксид і безводний оксид мангану(IV) — сильні окисники. MnO<sub>2</sub> широко застосовується як дешевий окисник у техніці і в лабораторній практиці:

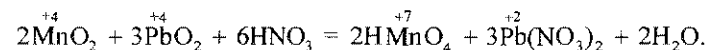
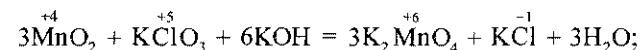


Для сполук Мангану(IV), крім MnO<sub>2</sub>, більш-менш стійкими є похідні манганат(IV)-комплексних сполук типу [MnF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> і [MnCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, в той час як MnF<sub>4</sub> і MnCl<sub>4</sub> легко розкладаються. Найвище координаційне число Mn(IV) дорівнює 6.

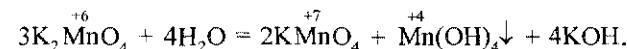
Під час нагрівання MnO<sub>2</sub> до 600 °C спочатку утворюється Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а потім Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> існує у вигляді двох кристалічних модифікацій — тетрагональної та кубічної. Це основний оксид; під дією на Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> кислоти HF утворюється червоний трифторид MnF<sub>3</sub>, а під дією H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> — зелений Mn<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Солі Мангану(III) дуже нестійкі і не мають практичного значення.

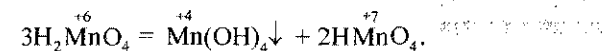
Сильні окисники переводять MnO<sub>2</sub> у похідні Мангану(VI) (манганати) і Мангану(VII) (перманганати):



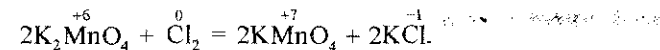
Ступінь окиснення +6 для Мангану нестійкий. Сполуки Мангану(VI) забарвлені в темно-зелений колір. Манганати калію і натрію добре розчиняються у воді, манганати лужноземельних металів — погано. Сіль BaMnO<sub>4</sub> використовують як зелену фарбу. Солі Мангану(VI) у водних розчинах диспропорціонують:



Отже, найстійкішими є сполуки Мангану(IV) і Мангану(VII). Манганатна кислота H<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub> нестійка навіть у розчині:



Під дією сильних окисників манганати перетворюються на перманганати. Наприклад, у лужному середовищі взаємодія відбувається за рівнянням



Манганатам і манганатній кислоті відповідає оксид MnO<sub>3</sub>, який у вільному стані виділити не вдалося.

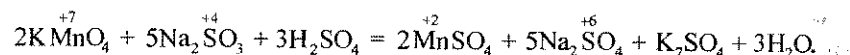
Перманганати — солі HMnO<sub>4</sub>, у кристалічному стані мають темно-фіолетове забарвлення, у розчині — червоно-фіолетове.

Перманганатна кислота HMnO<sub>4</sub> (фіолетового кольору) відома лише в розчині, це досить сильна кислота. Перманганати стійкі у водних розчинах. Діючи на перманганати холодним 90%-м розчином сульфатної кислоти, можна виділити зелено-чорну оліїсту рідину Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Це дуже нестійка сполу-

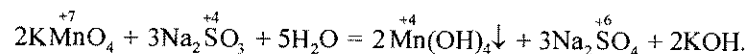
ка. За звичайної температури вона розкладається на  $MnO_2$  і  $O_2$ . У разі стикання з  $Mn_2O_7$  спирт і етер самозаймаються. Перманганати дуже сильні окисники, особливо в кислому середовищі.

Залежно від кислотності середовища перманганат-іони здатні відновлюватись до різних ступенів окиснення.

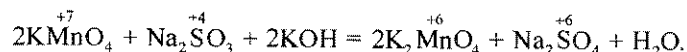
У кислому середовищі, де концентрація йонів  $H^+$  велика, зв'язуються всі атоми Оксигену йона  $MnO_4^-$  і він відновлюється до  $Mn^{2+}$ :



У середовищі, близькому до нейтрального, де концентрація йонів  $H^+$  незначна, зв'язується тільки частина атомів Оксигену йона  $MnO_4^-$ , і цей йон відновлюється тільки до  $Mn^{+4}$ :



У сильнолужному середовищі, де концентрація йонів  $H^+$  мізерно мала, ці йони не можуть зв'язати жодного атома Оксигену йона  $MnO_4^-$ , тому перманганат-іони відновлюються до манганат-іонів  $MnO_4^{2-}$ :



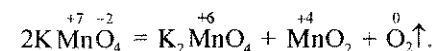
Здатність сполук Мангану, в яких він має вищі ступені окиснення, виявляти окиснювальні властивості ілюструється значеннями стандартних окисно-відновних потенціалів відповідних реакцій (табл. 28).

Таблиця 28. Значення стандартних окисно-відновних потенціалів деяких реакцій

Рівняння реакції	$\Phi_{298}^0, V$
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = Mn(OH)_4\downarrow$	+1,70
$MnO_4^- + 4H_2O + 3e^- = Mn(OH)_4\downarrow + 4OH^-$	+0,59
$MnO_4^- + 1e^- = MnO_4^{2-}$ (відбувається у лужному середовищі)	+0,54
$MnO_4^{2-} + 4H_2O + 2e^- = Mn(OH)_4\downarrow + 4OH^-$	+0,71
$Mn(OH)_4 + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,23

Найпоширенішою сіллю  $KMnO_4$  є перманганат калію. Розчин  $KMnO_4$  широко використовують у кількісному аналізі для титриметричного визначення відновників (метод перманганатометрії).

Під час нагрівання до  $250^\circ C$  перманганат калію розкладається. Цю реакцію використовують під час добування кисню в лабораторних умовах:

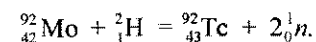


Отже, Манган у сполуках виявляє змінні ступені окиснення. На прикладі Мангану добре простежується залежність кислотно-основних властивостей сполук від ступеня окиснення елемента, що їх утворює:  $Mn(OH)_2$  — основа середньої сили,  $Mn(OH)_4$  — амфотерний гідроксид,  $HMnO_4$  — сильна кислота.

Сполуки Мангану знаходять широке застосування. Оксид мангану(IV) використовують як окисник у хімічних джерелах струму, перманганат калію — як окисник в органічному синтезі, аналітичній хімії, медицині.

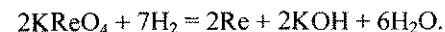
### § 18.3. ТЕХНЕЦІЙ І РЕНІЙ. ДОБУВАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ ТЕХНЕЦІЮ І РЕНІЮ

Технецій у природі не трапляється, його добувають штучно під час опромінювання Молібдену-92 ядрами Дейтерію:



Всі ізотопи Технецію радіоактивні. Найстійкіший із них  $^{97}Tc$ , його період піврозпаду  $T_{1/2} = 2,6 \cdot 10^6$  років. Добуто 19 ізотопів Технецію. Технецій — перший елемент, добутий штучно.

Вміст Ренію в земній корі становить  $\sim 10^{-7}$  %. Реній — один із найбільш розсіяних елементів, самостійних мінералів не утворює, міститься у вигляді домішок у рудах різних металів, зокрема в молібденіті  $MoS_2$ . Реній існує у вигляді двох нуклідів:  $^{185}Re$  (37,1 %) і  $^{187}Re$  (62,9 %). Його виділяють із відходів переробки руд Молібдену та сульфідних поліметалічних руд. Під час випалювання цих руд Реній у вигляді перренат-ангідриду накопичується в пилових камерах. Під час обробки  $Re_2O_7$  водою утворюється перренатна кислота  $HReO_4$ , яку осаджують у вигляді калійної або амонійної солі. Метал добувають відновленням воднем перренату калію за температури  $1000^\circ C$ :



Реній можна добути електролізом водних лужних розчинів перренатів. Щорічний світовий видобуток ренію становить кілька тонн.

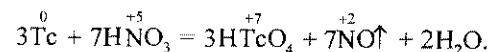
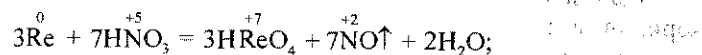
Реній — метал, що має надзвичайно цінні властивості (тугоплавкість, міцність). Його використовують у радіоелектроніці. Із сплавів ренію з багатьма металами виготовляють хімічну апаратуру.

Технецій через радіоактивність не має широкого застосування. Його використовують у наукових дослідженнях, для пасивування чорних металів.

Реній і технецій — сріблясто-білі, тверді, тугоплавкі метали, стійкі на повітрі. За тугоплавкістю реній поступається тільки вольфраму.

Для Мангану характерні ступені окиснення +2, +4, +7, для Технецію +4, +7, а для Ренію тільки +7.

У ряду електрохімічних потенціалів Tc і Re розміщуються після водню, в розбавлених розчинах кислот не розчиняються, розчиняються тільки в кислотах-окисниках з утворенням сполук, де ці елементи виявляють найвищі ступені окиснення. Під час розчинення Re і Tc в HNO<sub>3</sub> утворюються відповідно перренатна та пертехнеатна кислоти:



Оскільки в ряду Mn—Tc—Re хімічна активність металів послаблюється, технецій і реній, на відміну від мангану, вступають у реакції з неметалами за вищих температур. Під час нагрівання технецію і ренію за наявності кисню утворюються леткі Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> і Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, які не захищають метали від подальшого окиснення.

На відміну від Мангану, сполуки Технецію і Ренію, де вони виявляють низькі ступені окиснення, добувати важко.

Під час взаємодії з хлором реній утворює сполуку ReCl<sub>5</sub> коричнево-чорного кольору, а під час взаємодії з фтором — ReF<sub>6</sub> — рідину блідо-жовтого кольору. Технецій із фтором утворює тетрафторид технецію TcF<sub>4</sub>.

Під дією хлору на порошокподібний реній крім ReCl<sub>5</sub> утворюється невелика кількість Re<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>. Цю сполуку можна також добути термічним розкладанням ReCl<sub>5</sub>.

На відміну від Мангану, сполуки Ренію і Технецію зі ступенем окиснення цих елементів +2 не характерні.

Відомі сполуки Tc(IV) і Re(IV) типу EO<sub>2</sub>, EF<sub>4</sub>, Me<sub>2</sub>EO<sub>3</sub>, Me<sub>2</sub>[EF<sub>6</sub>].

Похідні Технецію(IV) відносно стійкіші, ніж сполуки Ренію(IV).

Під час розкладання перренату амонію можна добути оксид ренію(IV):



ReO<sub>2</sub> — порошок чорного кольору, не розчинний у воді. Відповідний йому гідроксид ренію(IV) Re(OH)<sub>4</sub> має темно-буре забарвлення, у воді не розчиняється. Під час взаємодії ReO<sub>2</sub> з HCl утворюється комплексна кислота H<sub>2</sub>[ReCl<sub>6</sub>], в той час як MnO<sub>2</sub> з HCl утворює MnCl<sub>4</sub>, який миттєво розкладається на MnCl<sub>2</sub> і Cl<sub>2</sub>.

Нагріванням ReO<sub>2</sub> з Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> або Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> з Re можна добути оксид ренію(VI) ReO<sub>3</sub> — червоний кристалічний порошок, що має металічний блиск, не розчиняється у кислотах і лугах. У концентрованих лугах ReO<sub>3</sub> розчиняється з утворенням ренатів, забарвлених у зелений колір, які швидко переходять у перренат, окиснюючись киснем повітря.

Помітно відрізняються технецій і реній від мангану за здатністю до взаємодії з сіркою. Так, для Мангану відомі MnS і MnS<sub>2</sub>, для Ренію — ReS<sub>2</sub> і Re<sub>2</sub>S<sub>7</sub>, а для Технецію — Tc<sub>2</sub>S<sub>7</sub>. Ці сполуки погано розчинні у воді і тому осаджуються під дією сірководню на підкислені розчини відповідних солей. Їх можна добути також під час взаємодії сірководню з розчинами пертехнеатної і перренатної кислот:



Тільки для Re і Tc відомі сульфідні складу E<sub>2</sub>S<sub>7</sub>. Це чорні тверді речовини, які здатні розчинятися в кислотах-окисниках з утворенням HEO<sub>4</sub>:



Під час розчинення сульфідів технецію і ренію в лугах і сульфідах лужних металів утворюються тіосоли складу MeReS<sub>4</sub>.

Для Ренію найстійкішим є дисульфід ReS<sub>2</sub>.

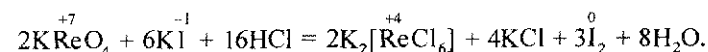
Леткі за слабого нагрівання Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> і Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> добувають, нагріваючи метали, що перебувають у порошокподібному стані, за наявності кисню. На відміну від Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, оксиди Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub> і Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> — стійкі сполуки, належать до слабких окисників. Зміна ентальпії ΔH<sup>0</sup> реакцій розкладу Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> і Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> на EO<sub>2</sub> і O<sub>2</sub> дорівнює відповідно −316 і +369 кДж/моль. Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> гігроскопічний, приєднуючи воду, утворює перренатну кислоту HReO<sub>4</sub>.

Пертехнеатну кислоту HTcO<sub>4</sub> (темно-червоні кристали) добувають під дією води на Tc<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Під час взаємодії Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub> з водою утворюється безбарвний розчин перренатної кислоти HReO<sub>4</sub>, яку у вільному стані виділити неможливо, оскільки в разі видалення води з розчину випадає осад Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Соли HReO<sub>4</sub> і HTcO<sub>4</sub> кислот — перренати і пертехнеати — безбарвні (якщо безбарвний катіон). Більшість цих солей добре розчиняється у воді. На відміну від перманганатів, пертехнеати і перренати витримують нагрівання навіть до 1500 °С.

За окиснювальною здатністю пертехнеати поступаються перманганатам, а перренати — ще слабкіші окисники.

Перренати здатні відновлюватися тільки у кислому середовищі:



У результаті реакції ReO<sub>4</sub><sup>-</sup> відновлюється тільки до сполук Ренію(IV), а перманганат-іони за цих умов відновлюються до сполук Мангану(II).

Від Мангану до Ренію підвищується здатність елементів до утворення координаційних сполук з нейтральними лігандами. Так, Манган сполучається з оксидом карбону(II) лише в процесі виділення його з солей (витіснення магнієм або іншим активним металом), а Реній утворює відповідну сполуку під дією CO на  $\text{Re}_2\text{O}_7$  за тиску 0,3—0,4 МПа і температури 250 °С:



Добуто сполуки  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]_2$ ,  $[\text{Tc}(\text{CO})_5]_2$ ,  $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$ , які виявляють діамагнітні властивості.

#### § 18.4. ПОРІВНЯЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ ГОЛОВНОЇ І ПОБІЧНОЇ ПІДГРУП VII ГРУПИ

До головної підгрупи VII групи належать галогени — типові неметали, атоми яких мають конфігурацію зовнішніх електронних шарів  $ns^2np^5$ . Зі збільшенням протонного числа елементів радіуси атомів зростають, а значення електронегативностей та неметалічна природа галогенів від Флуору до Астату послаблюється.

До елементів побічної підгрупи VII групи входять типові метали, які у вигляді простих речовин різко відрізняються від галогенів.

Між елементами головної і побічної підгруп VII групи простежується подібність тільки в сполуках, де ці елементи виявляють найвищі ступені окиснення. Так, у ряду  $\text{HClO}_4$ — $\text{HMnO}_4$ — $\text{HTcO}_4$ — $\text{HReO}_4$  поступово зменшується сила кислот:  $\text{HClO}_4$  — одна з найсильніших кислот,  $\text{HMnO}_4$  — також досить сильна,  $\text{HTcO}_4$  і  $\text{HReO}_4$  — належать до слабких кислот.

Зіставивши за властивостями прості речовини і сполуки, в яких елементи обох підгруп виявляють нижчі ступені окиснення, можна зробити висновок: елементи головної і побічної підгруп VII групи найбільше відрізняються між собою порівняно з елементами інших груп періодичної системи.

#### Запитання для самоконтролю

1. Чому зі зростанням ступеня окиснення Мангану та його аналогів тенденція до утворення цими елементами аніонних комплексних сполук зростає, а катіонних комплексних сполук зменшується?
2. Як впливає кислотність середовища на окисно-відновний потенціал перманганат-іона?
3. Сполуки Мангану(VI) у водних розчинах є нестійкими. Підтвердіть це відповідними рівняннями реакцій.
4. Напишіть рівняння реакції взаємодії перманганату калію з йодидом калію у кислому середовищі. У чому полягає відмінність в окиснювальних властивостях перманганату і перренату калію?
5. Дайте порівняльну характеристику елементів головної і побічної підгруп VII групи.

## Розділ 19

### ЕЛЕМЕНТИ ПОБІЧНОЇ ПІДГРУПИ VIII ГРУПИ (РОДИНА ФЕРУМУ ТА ПЛАТИНОВІ МЕТАЛИ)

#### § 19.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА ЕЛЕМЕНТІВ РОДИНИ ФЕРУМУ ТА ПЛАТИНОВИХ МЕТАЛІВ

До побічної підгрупи VIII групи належать елементи Ферум Fe, Кобальт Co, Нікол Ni, Рутеній Ru, Родій Rh, Паладій Pd, Осмій Os, Іридій Ir, Платина Pt. Атоми Fe, Ru і Os мають  $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^6ns^2$ -електронну конфігурацію зовнішніх електронних шарів, а атоми Ni, Pd і Pt —  $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^8ns^2$  або  $(n-1)s^2(n-1)p^6(n-1)d^{10}ns^0$ . Отже, за числом *d*-електронів атоми Fe, Ru, Os подібні до атомів елементів підгрупи Мангану, а атоми Ni, Pd і Pt — до атомів елементів підгрупи Купруму. Цим і визначається хімічна природа зазначених елементів, тобто їхня хімічна активність повинна змінюватись у такій самій послідовності, як і в елементів побічних підгруп I та VII груп — послаблюватись зі збільшенням протонного числа атомів елементів.

У тріадах металів восьмої групи (Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt) зліва направо внаслідок ефекту *d*-стиснення радіуси атомів дещо зменшуються, що зумовлює послаблення активності елементів.

Найактивнішими є Ферум, Рутеній і Осмій, які здатні утворювати сполуки з вищими ступенями окиснення, найпасивнішими серед елементів своїх рядів — Нікол, Паладій і Платина, що не утворюють сполук з високими ступенями окиснення. Активність елементів Осмію, Іридію і Платини крім ефекту *d*-стиснення визначається також ефектом лантанового стиснення, тому ці елементи за властивостями дуже подібні до відповідних металів 5-го періоду.

Метали родини Феруму (залізо, кобальт, нікель) досить активні, на відміну від інших металів VIII групи, тому їх виділяють в окрему родину (фероїди), а метали двох інших тріад подібні між собою і до платини, тому їх об'єднують у родину платинових металів (платиноїди).

Відмінність у хімічній активності елементів родин Феруму і платинових металів позначилась також на їхній геохімічній характеристиці. В той час як метали родини Феруму перебувають лише у зв'язаному стані, платинові трапляються як в одних і тих самих рудах, так і в самородному стані.



## § 19.2. РОДИНА ФЕРУМУ. ДОБУВАННЯ МЕТАЛІВ РОДИНИ ФЕРУМУ

Деякі властивості елементів родини Феруму подано в табл. 29.

Таблиця 29. Деякі властивості елементів та простих речовин родини Феруму

Назва елемента	Хімічний символ	Будова зовнішнього і передостаннього електронних шарів атома	Радіус атома, нм	Радіус йона $E^{2+}$ , нм	Енергія йонізації $E \rightarrow E^+$ , еВ	Густина, г/см <sup>3</sup>	Температура плавлення, °С	Температура кипіння, °С	Стандартний електродний потенціал процесу $E^{2+} \rightarrow E$ , В
Ферум	Fe	$3d^6 4s^2$	0,126	0,080	7,89	7,87	1536	2880	-0,440
Кобальт	Co	$3d^7 4s^2$	0,125	0,078	7,87	8,84	1495	3100	-0,286
Нікол	Ni	$3d^8 4s^2$	0,124	0,074	7,63	8,91	1453	3185	-0,250

Ферум — четвертий елемент (після O, Si, Al) за поширенням у земній корі (4,65 %). Іноді трапляється в природі у вільному стані (метеоритного походження).

Залізо добувають в основному з руд: магнітного залізняку  $Fe_3O_4$ , червоного залізняку  $Fe_2O_3$ , бурого залізняку  $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ , сидериту  $FeCO_3$ , піриту  $FeS_2$ , арсенопіриту  $FeAsS$ .

Кобальт і Нікол менш поширені у природі: їх вміст у земній корі становить відповідно  $3 \cdot 10^{-3}$  і  $8 \cdot 10^{-3}$  %. Прості речовини цих елементів (метали) трапляються в сплаві з залізом у метеоритах. Найважливішими мінералами Co і Ni є: кобальтин  $CoAsS$ , шпейсовий кобальт  $CoAs_2$ , залізонікелевий колчедан  $(Fe, Ni)_9S_8$ , нікелін  $NiAs$ , арсенонікелевий блиск  $NiAsS$  тощо.

Природний Ферум складається з чотирьох стабільних ізотопів. Кобальт у природі існує у вигляді одного стабільного нукліда  $^{59}Co$ , Нікол — у вигляді п'яти.

В організмі людини міститься близько 3 г Феруму, здебільшого він входить до складу гемоглобіну крові. Недостатня кількість Феруму в організмі людини зумовлює анемію. Кобальт теж є дуже важливим елементом, що забезпечує нормальну життєдіяльність живих організмів, він входить до складу кровотворного вітаміну  $B_{12}$ .

Нікол, на відміну від Феруму і Кобальту, отруйний. Вважають, що Нікол у мізерних кількостях може відігравати роль каталізатора різних процесів у живому організмі.

Для технічних цілей потрібне в основному залізо, що містить близько 1 % вуглецю (сталь). Сталь виплавляють у два етапи: спочатку відновлюють залізну руду надлишком вуглецю і добувають сплав, що містить 3—4 % C (чавун), потім виплавляють сталь, видаляючи з чавуну надлишок вуглецю.

Чавун виплавляють у доменних печах, які мають форму зрізаного конуса і футеровані зсередини вогнетривкою цеглою. Висота печей досягає 30 м, внутрішній діаметр — близько 12 м. На рис. 52 схематично зображено розріз доменної печі та зазначено основні стадії процесу виплавляння чавуну. Верхня половина печі (див. рис. 52, а) називається шахтою. Шахта закінчується отвором — колошником. Колошник закривається колошниковим затвором — рухомим конусом. Нижня частина доменної печі — горно, найширша, вона називається розпаром. Доменна піч працює за принципом протигтечії: шихта рухається зверху вниз, а нагріті гази — знизу вгору.

У доменну піч шарами завантажують кокс і агломерат — відповідно підготовлену руду, спечену з флюсами. Через спеціальні отвори в горні (фурми) вдувають гаряче повітря або кисень для підтримання горіння і потрібної для виплавляння чавуну температури. У горні вугілля згоряє з утворенням  $CO_2$ , який, проходячи крізь верхні шари розжареного коксу, перетворюється на CO. Оксид карбону(II) відновлює більшу частину руди, окиснюючись знову до  $CO_2$  (див. рис. 52, б).

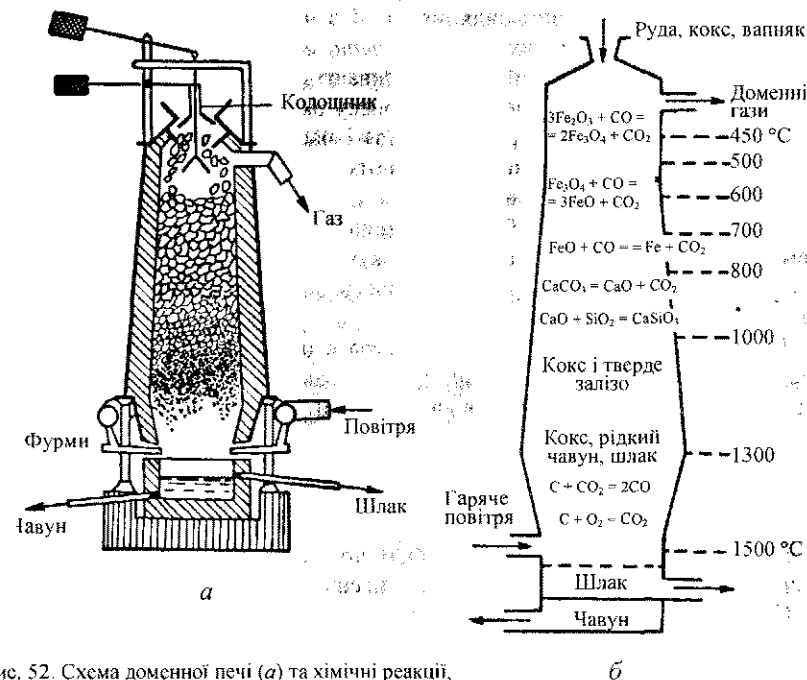
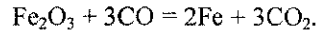


Рис. 52. Схема доменної печі (а) та хімічні реакції, що відбуваються в різних частинах доменної печі (б)

Окрім стадії процесу виплавляння чавуну можна виразити таким сумарним рівнянням:



Процес відновлення залізної руди відбувається в основному у верхній частині шахти.

Оскільки пустою породою в руді є здебільшого тугоплавкий оксид силіцію(IV)  $\text{SiO}_2$ , то як флюс, що утворює з пустою породою порівняно легкоплавкий шлак, беруть  $\text{CaCO}_3$ , який під час взаємодії з  $\text{SiO}_2$  дає  $\text{CaSiO}_3$  у вигляді шлаку. Крім силікатів у шлак переходять сполуки Сульфуру та Фосфору, завдяки чому чавун звільняється від шкідливих домішок.

Під час відновлення руди залізо, що утворилося, поступово опускається в розпар, температура в якому значно вища, і розчиняє в собі вуглець, утворюючи чавун.

Так задута доменна піч безперервно працює протягом кількох років. У піч добавляють нові порції шихти в міру їх опускання. В сучасній доменній печі за рік можна виплавити близько 1 млн т чавуну.

Чавун дуже крихкий метал, що зумовлено великим вмістом у ньому вуглецю — 4—5 %.

Є кілька способів виплавляння сталі з чавуну. Невеликі кількості сталі виплавляють у конвертерах за *конвертерним*, або *бесемерівським*, способом, згідно з яким розплавлений чавун наливають у конвертер і продувають крізь метал повітря. Внаслідок перебігу процесу окиснення окиснюється частина С до  $\text{CO}_2$ , деякі домішки (P, S, Si тощо) і частково залізо. Оксиди фосфору, реагуючи з  $\text{CaO}$  або  $\text{MgO}$ , що добавляються до шихти, утворюють шлак, який використовується як добриво.

За мартенівським способом виплавляння сталі чавун розплавляють у полуменевій відбивній печі, в яку завантажують її, крім чавуну, сталевий брухт, що потребує переплавки, і деяку кількість залізної руди. В піч вводять також попередньо нагріті повітря і паливо.

Під час згоряння палива температура в печі досягає 1800—1900 °С, що достатньо для розплавлення матеріалів, завантажених у піч. Щоб добути сталь певного складу, в розплав вводять різні добавки. Домішки вигоряють за рахунок кисню повітря.

Конвертерний спосіб значно дешевший і використовується ширше. Однак якість сталі, виплавленої бесемерівським способом, нижча, ніж мартенівської.

Значно прискорюється виробництво і підвищується якість металу у разі застосування кисню: на певних етапах конвертерного і мартенівського процесів крізь метал продувають чистий кисень або повітря, збагачене киснем.

Сучасним способом виплавляння сталі є виплавляння її в електричних печах.

Незалежно від способу виплавляння рідка сталь завжди містить деяку кількість розчиненого кисню (до 0,1 %), що призводить до погіршення механічних характеристик сталі. Тому процес виплавляння сталі завершують її розкисненням, добавляючи розкисники (манган, алюміній, силіцій, титан), які активно сполучаються з киснем.

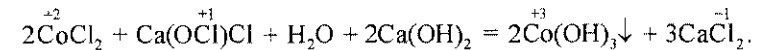
Добре розкиснена сталь твердне без виділення газів, спокійно. Тверду сталь добувають у вигляді зливків.

На відміну від чавуну, сталь пластична, твердість її залежить від вмісту вуглецю: м'яка сталь містить до 0,3, а тверда — від 0,3 до 2,7 % С. М'яку сталь легко перетворити на ковке залізо.

Чисте залізо добувають у вигляді порошку відновленням його оксидів воднем або термічним розкладанням карбонілу феруму  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Різні вироби з заліза виготовляють методом порошкової металургії. Чисте залізо містить до 0,0002 % домішок.

Процес добування кобальту і нікелю дещо складніший, ніж технічного заліза.

Під час випалювання арсеносульфідних руд утворюється суміш оксидів ніколу та кобальту з домішками оксидів інших металів. Продукти випалювання обробляють хлоридною кислотою і після фільтрування осаджують сульфід важких металів ( $\text{CuS}$ ,  $\text{PbS}$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) сірководнем. У розчині залишаються хлориди ніколу, феруму, кобальту. Суміш розчинних солей фільтрують і обробляють хлорним вапном і вапняною водою; внаслідок чого осаджується кобальт у вигляді  $\text{Co}(\text{OH})_3$ :



Осад  $\text{Co}(\text{OH})_3$  відфільтровують, висушують, прожарюють, а оксиди  $\text{Co}_2\text{O}_3$  і  $\text{CoO}$ , що утворились, відновлюють.

З фільтрату можна осадити Нікол, який окиснюється за вищих значень рН, ніж Кобальт. Для цього, крім хлорного вапна як окисника, до фільтрату додатково добавляють вапняну воду. Нікол також осаджується у вигляді  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ , який просушують, переводять в оксид і відновлюють.

Світове щорічне виробництво кобальту становить декілька десятків тисяч тонн, нікелю — сотні тисяч тонн.

Нові методи переробки кобальто-нікелевих руд ґрунтуються на обробці їх сумішшю  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і  $\text{HNO}_3$  в автоклаві з наступним розділенням солей металів катіонним методом або екстракцією.

### § 19.3. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ МЕТАЛІВ РОДИНИ ФЕРУМУ

Залізо, кобальт, нікель мають сріблястий блиск, зберігають стійкість на повітрі до 400—700 °С завдяки наявності на їхній поверхні захисної оксидної плівки. Найстійкішим проти дії окисників є нікель, тому він широко використовується для антикорозійного покриття інших металів. Найменш стійким проти дії окисників є залізо. У високодисперсному стані Fe, Co, Ni пірофорні — здатні самозайматися на повітрі. Хімічно чисте залізо — м'який і

пластичний метал, м'якший за золото і срібло. Кобальт значно твердіший, ніж залізо і нікель.

У заліза, кобальту і нікелю різко виражена парамагнітність, вони притягуються магнітом, намагнічуються і тому називаються феромагнітними. Нікель має нижчу феромагнітність, ніж кобальт і залізо.

За густиною, температурами плавлення і кипіння метали родини Феруму дуже подібні між собою, вони пластичні і здатні проводити електричний струм.

Залізо існує у вигляді чотирьох алотропних видозмін ( $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -залізо), кожна з яких має певний інтервал термодинамічної стійкості.

Наявність навіть невеликих кількостей домішок інших елементів у залізі, кобальті, нікелі призводить до різкої зміни механічних і фізико-хімічних властивостей цих металів. Крім цього, на властивості металів значною мірою впливає термічна і механічна обробка.

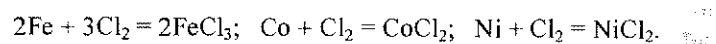
Залізо та його сплави становлять основу сучасної техніки. Нікель є однією з найважливіших легуючих добавок до сталей, залізо — основа чорної металургії. Кобальт почали застосовувати порівняно недавно у вигляді спеціальних сплавів: це сплави типу побідиту, що складаються з карбідів вольфраму і молібдену на кобальтовій основі. Постійні магніти виготовляють із сплаву заліза з алюмінієм, нікелем і кобальтом (сплав алніко), який має феромагнітні властивості. Широко використовуються жаростійкі сплави на основі нікелю (ніхром, що містить Ni, Cr тощо). Із мідно-нікелевих сплавів, наприклад, мельхіору, виготовляють монети, ювелірні прикраси.

Високомагнітні (містять 45—80 % Ni) та немагнітні (1—25 % Ni) сталі, леговані хромом, використовують у приладобудуванні. Fe, Co, Ni та сполуки цих металів служать каталізаторами. Високодисперсний нікель каталізує процес гідрування органічних сполук, зокрема жирів.

#### § 19.4. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МЕТАЛІВ РОДИНИ ФЕРУМУ

Залізо, кобальт і нікель — метали середньої хімічної активності. Для них характерні ступені окиснення +2 і +3. Збільшення заряду ядра атомів цих елементів (посилення притягання до нього електронів) зумовлює стабілізацію ступеня окиснення +2 у разі переходу від Fe до Ni. Отже, з металів родини Феруму найлегше виявляє ступінь окиснення +3 Ферум. Нікол здебільшого виявляє ступінь окиснення +2.

Під час нагрівання метали родини Феруму здатні безпосередньо сполучатися з сіркою, галогенами, киснем, фосфором. Сухий хлор із залізом не взаємодіє, тому його зберігають у сталевих балонах. За наявності вологи метали родини Феруму енергійно взаємодіють з хлором:



З сіркою залізо, кобальт і нікель утворюють сульфід  $\text{MeS}$ , що мають чорне забарвлення.

З воднем метали родини Феруму не утворюють стехіометричних сполук, однак вони здатні вбирати значні кількості водню, особливо в високодисперсному стані. Найкраще вбирає водень високодисперсний нікель, який утворює продукт, близький за складом до  $\text{NiH}_2$ . Утворення таких металічних фаз зумовлює високу каталітичну активність металів родини Феруму (особливо нікелю).

За невисоких температур залізо, кобальт, нікель утворюють з азотом нітриди  $\text{Fe}_2\text{N}$ ,  $\text{CoN}$ ,  $\text{Ni}_3\text{N}_2$  тощо, проте в разі сильного нагрівання ці сполуки розкладаються.

Метали родини Феруму виявляють малу активність стосовно вуглецю. Ферум утворює  $\text{Fe}_3\text{C}$ , який стійкий лише за високих температур, малостійкий карбід може утворювати Кобальт. Для Ніколу карбіди не добути.

Для Fe, Co, Ni характерне утворення карбонілів. Карбоніли  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  і  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  добувають, діючи оксидом карбону(II) на порошокподібні метали за підвищеного тиску і температури 100—200 °С. Нікол утворює сполуку  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  і за атмосферного тиску. Ферум, Кобальт і Нікол у карбонілах виявляють формальний нульовий ступінь окиснення.

Всі карбоніли дуже отруйні. Вони мають молекулярні кристалічні ґратки, практично не розчинні у воді, добре розчиняються в органічних розчинниках.

Стандартні електродні потенціали  $\phi_{298}^0$  заліза, кобальту і нікелю відповідно дорівнюють  $-0,44$ ,  $-0,28$  і  $-0,25$  В, отже, ці метали повинні легко розчинятися в кислотах-неокисниках з утворенням солей  $\text{Me}^{2+}$  і  $\text{H}_2$ . Солі  $\text{Me}^{3+}$  внаслідок перебігу цього процесу утворюватися не можуть, оскільки водень у момент виділення відновив би  $\text{Me}^{3+}$  до  $\text{Me}^{2+}$ . Найлегше розчиняється у кислотах-неокисниках залізо, найважче — нікель. У концентрованих  $\text{HNO}_3$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$  залізо пасивується.

Метали родини Феруму стійкі проти дії розчинів і навіть розплавів лугів.

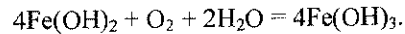
У водному середовищі метали родини Феруму майже не кородують, найстійкіший проти корозії нікель. Стійкість заліза проти корозії залежить від ступеня його чистоти. Залізо високого ступеня чистоти не піддається корозії. Технічне залізо у вологому повітрі легко окиснюється і вкривається іржею.

Залізо, кобальт і нікель у подрібненому стані здатні самозайматися на повітрі за звичайних умов.

Найважливішими із сполук елементів родини Феруму є оксиди та солі. Добуто багато сполук, у яких елементи Fe, Co, Ni виявляють ступінь окиснення +2, ці сполуки стійкі у водних розчинах. Поряд з подібністю властивостей розглянутих елементів існує певна закономірність у їх зміні від Fe до Ni. У ряду Fe—Co—Ni внаслідок ефекту *d*-стиснення зменшуються радіуси йонів, в результаті чого основні властивості гідроксидів у ряду  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ — $\text{Co}(\text{OH})_2$ — $\text{Ni}(\text{OH})_2$  послаблюються, а стійкість комплексів зростає, що

пов'язано також із заповненням електронами *d*-підрівнів з низькою енергією (октаедричне оточення лігандами).

Свіжодобутий  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  відразу ж окиснюється киснем повітря:



Подібна реакція з  $\text{Co}(\text{OH})_2$  майже не відбувається, а для  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  взагалі неможлива. Добути  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  можна тільки під дією дуже сильних окисників на  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

Отже, відновна здатність сполук  $\text{Me}^{2+}$  в ряду  $\text{Fe}—\text{Co}—\text{Ni}$  різко послаблюється.

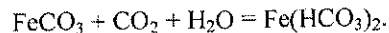
Оксиди елементів(II) родини Феруму добувають термічним розкладанням оксалатів відповідних металів. Сполуки  $\text{FeO}$ ,  $\text{CoO}$  і  $\text{NiO}$  — основні оксиди, з водою не взаємодіють. Відповідні їм основи мало розчинні у воді. Добувають їх під дією лугів на розчинні солі  $\text{Me}^{2+}$ . Оксиди елементів(II) родини Феруму і відповідні їм гідроксиди розчиняються в сильних кислотах з утворенням солей. Солі  $\text{Fe}^{2+}$  подібні до солей  $\text{Mg}^{2+}$ , що зумовлено майже однаковими радіусами їхніх йонів.

У водних розчинах йони  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  утворюють октаедричні гідратні комплекси  $[\text{E}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , які виділяються у вигляді кристалогідратів, наприклад:  $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а також  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ . Кристалогідрати Ніколу забарвлені в зелений колір, Кобальту — в рожевий, Феруму — в світло-зелений. Таке саме забарвлення мають розчини цих сполук.

Для  $\text{Co}^{2+}$ , крім координаційного числа 6, характерне також координаційне число 4 з тетраедричним оточенням лігандами. Координаційні сполуки  $\text{Co}^{2+}$  з координаційним числом 4 мають яскраво-синє забарвлення.

Безводні солі Феруму та його аналогів за забарвленням відрізняються від кристалогідратів:  $\text{CoCl}_2$  — синій,  $\text{CoCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  — оранжевий,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — рожевий,  $\text{CoSO}_4$  — червоний,  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — рожевий,  $\text{NiSO}_4$  — жовтий,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  — яскраво-зелений тощо.

Солі Феруму(II), Кобальту(II) і Ніколу(II), утворені слабкими кислотами та кислотами середньої сили (карбонати, ціаніди, силікати, фосфати, фториди тощо), мало розчиняються у воді, добре розчиняються у сильних кислотах. Карбонат феруму(II) розчиняється в розчинах, що містять оксид карбону(IV), з утворенням розчинних гідрогенкарбонатів:



Крім молекул води йони  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  здатні координувати навколо себе молекули аміаку, амінів та інших сполук з утворенням катіонних або нейтральних комплексів. У ряду  $\text{Fe}—\text{Co}—\text{Ni}$  здатність до утворення комплексних аміакатів  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  посилюється.

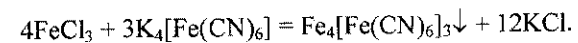
Нікол утворює найстійкішу, порівняно з  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Co}^{2+}$ , комплексну сполуку  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  блідо-фіолетового кольору. Завдяки підвищеній стійкості  $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  гідроксид ніколу(II) добре розчиняється в гідроксиді амонію, що використовують у гідрометалургії для відокремлення Ніколу.

Йони  $\text{Me}^{2+}$  легко утворюють комплексні сполуки з псевдогалогенід-іонами. У разі надлишку  $\text{SCN}^-$ -іонів  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  утворюють комплексні сполуки  $[\text{Me}(\text{SCN})_4]^{2-}$  і навіть  $[\text{Me}(\text{SCN})_6]^{4-}$ . Найважливішою з них є комплексна сполука Кобальту, що має синє забарвлення. Цю реакцію використовують для аналітичного виявлення йонів  $\text{Co}^{2+}$ .

Найстійкішими комплексними сполуками  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  є ціанідні. Саме тому внаслідок додавання надлишку ціанід-іонів оксиди  $\text{Me}(\text{CN})_2$  швидко розчиняються:



У лабораторній практиці широко використовується гексаціаноферат(II) калію  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (жовта кров'яна сіль). Комплексний йон  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  надзвичайно стійкий ( $K_{\text{дест}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}} = 10^{-35}$ ). Цій солі відповідає комплексна кислота  $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  — біла тверда речовина, існує у вільному стані, належить до сильних кислот. Йон  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  має октаедричну будову. Гексаціаноферат(II) калію здатний осаджувати йони  $\text{Fe}^{3+}$ . При цьому утворюється сполука  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  синього кольору, яка під назвою берлінська блакить використовується як фарба:

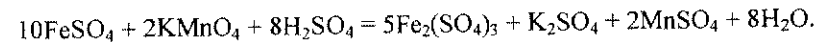


За цією реакцією аналітично виявляють йони  $\text{Fe}^{3+}$ . Дуже подібні до координаційних сполук, що містять комплексні аніони, подвійні сульфати. Найпоширенішою з них є сіль Феруму й амонію  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (сіль Мора). Цю сіль часто використовують як джерело йонів  $\text{Fe}^{2+}$ .

Як зазначалось, серед металів родини Феруму ступінь окиснення +3 найлегше виявляє Ферум.

Сполуки  $\text{Fe}^{3+}$  добувають під дією окисників на металічне залізо або окисненням сполук Феруму(II). Під дією хлору на залізо утворюється хлорид феруму(III).

Особливо легко процес окиснення відбувається в лужному середовищі:  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  в момент утворення починає переходити у  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Проте солі Феруму(II) здатні окиснюватися і в кислому середовищі:



Солі Феруму(II) під час зберігання на повітрі окиснюються.

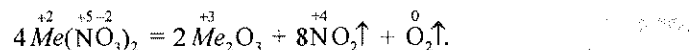
Солі Кобальту(II) стійкі, окиснюються лише в лужному середовищі, а солі Ніколу — тільки в сильнолужному середовищі. Під час окиснення солей металів(II) у лужному середовищі утворюються малорозчинні гідроксиди:

бурий  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , коричнево-бурий  $\text{Co}(\text{OH})_3$  і чорний  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ . Формули гідроксидів  $\text{Me}(\text{OH})_3$  умовні, їх слід записувати так:  $\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ .

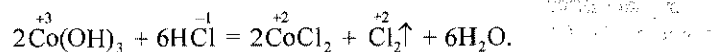
Гідроксид ніколу(III)  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  є досить сильним окисником.

Під час нагрівання  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  утворюється червоно-коричневий оксид феруму(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , який досить стійкий і розкладається лише за температури понад  $1400^\circ\text{C}$  до  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . В разі зневоднення  $\text{Co}(\text{OH})_3$  утворюється  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (не  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ), а потім  $\text{CoO}$ . Гідроксид ніколу(III) розкладається за температури  $140^\circ\text{C}$  з утворенням  $\text{NiO}$ .

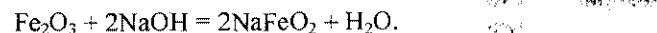
Обережно нагріваючи  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  та  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , можна добути  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (темно-коричневий) і  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  (сіро-чорний):



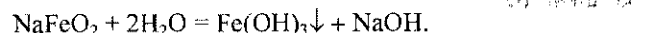
Оксид і гідроксид кобальту(III) — сильні окисники:



Гідроксиди  $\text{Me}(\text{OH})_3$  погано розчиняються у воді. Їхня основна функція виявляється значно слабкіше, ніж у  $\text{Me}(\text{OH})_2$ . Як оксиди, так і гідроксиди металів(III) є амфотерними. Амфотерні властивості  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  виявляються тільки під час сплавлення з лугами й основними оксидами. Процес супроводжується утворенням феритів:



Під дією води ферити повністю гідролізують:



Амфотерні властивості  $\text{Co}(\text{OH})_3$  і  $\text{Ni}(\text{OH})_3$  виявлені значно слабкіше, ніж у  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Оскільки сполуки  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  і  $\text{Ni}$ , де ці елементи виявляють ступінь окиснення +3, є окисниками, то добути їхні сульфідні  $\text{Me}_2\text{S}_3$  шляхом осадження з водних розчинів неможливо. Під дією  $\text{H}_2\text{S}$  на розчин солей металів(III) утворюється суміш  $\text{MeS}$  і  $\text{S}$ .

Окиснювальна здатність йонів  $\text{Me}^{3+}$  помітно зростає від Феруму до Ніколу, тому й гідроксиди  $\text{Me}(\text{OH})_3$  по-різному взаємодіють з кислотами. Як уже зазначалось,  $\text{Co}(\text{OH})_3$ , а тим більше  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ , виступають окисниками відносно кислот і утворюють солі двовалентних металів і кисень.

$\text{Fe}(\text{OH})_3$ , взаємодіючи з кислотами, здатний утворювати стійкі солі сильних, багатьох середніх і навіть слабких кислот. Солі сильних кислот здебільшого добре розчиняються у воді і кристалізуються за молекулами води:  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  тощо.

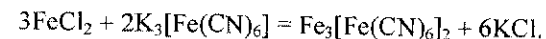
Солі Феруму(III) як солі дуже слабкої основи сильно гідролізують, внаслідок чого їхні розчини набувають бурого забарвлення:



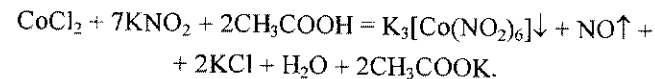
Якісною реакцією виявлення йонів  $\text{Fe}^{3+}$  є утворення забарвлених у червоний колір роданидних комплексів від  $[\text{Fe}(\text{SCN})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  до  $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]^{3-}$ .

Ферум(III) і Кобальт(III) утворюють дуже стійкі ціанідні комплекси  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  і  $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ . Серед них найпоширенішим є гексацианоферат(III) калію  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (червона кров'яна сіль). Комплексний йон  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  надзвичайно стійкий ( $K_{\text{некр}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}} = 10^{-42}$ ).

Під дією розчину  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  на розчини, що містять йони  $\text{Fe}^{2+}$ , утворюється так звана турбулева синька:

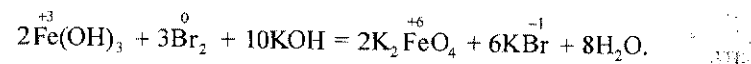


В той час як бінарні сполуки для  $\text{Co}(\text{III})$  нехарактерні, ступінь окиснення +3 для  $\text{Co}$  у комплексних сполуках стійкий. Комплексні сполуки Кобальту(III) добувають окисненням сполук Кобальту(II):



На відміну від простих солей, комплексні солі Феруму(III) та Кобальту(III) практично не гідролізують і значно важче відновлюються. Тривалентні метали здатні утворювати також фторидні комплексні сполуки  $\text{K}_3[\text{NiF}_6]$ ,  $\text{K}_3[\text{CoF}_6]$ ,  $\text{Na}_3[\text{FeF}_6]$ , а Ферум також і хлоридні  $\text{Me}[\text{FeCl}_4]$  та  $\text{Me}_2[\text{FeCl}_3]$ . Особливо стійкими є фторидні комплексні сполуки Феруму(III), тому гідроліз сполук  $\text{Fe}^{3+}$  за наявності йонів  $\text{F}^-$  послаблюється.

Крім ступенів окиснення +2 і +3 Ферум може виявляти також ступінь окиснення +6. Під дією сильних окисників у лужному середовищі на  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  або  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  утворюються ферати, наприклад:



Сполуки  $\text{Co}(\text{VI})$  і  $\text{Ni}(\text{VI})$  не добути.

Ферати лужних металів здатні розчинитися у воді з утворенням розчинів, забарвлених у червоний колір. Погано розчиняються у воді ферати лужноземельних металів. Ферати дуже сильні окисники, сильніші, ніж  $\text{KMnO}_4$ , тому вони погано зберігаються, особливо їх розчини.

Сполуки Кобальту і Ніколу отруйні.

## § 19.5. РОДИНА ПЛАТИНОВИХ МЕТАЛІВ. ДОБУВАННЯ ПЛАТИНОВИХ МЕТАЛІВ

Деякі властивості платинових металів подано в табл. 30. Метали — рутеній, родій, паладій, осмій, іридій і платина — завжди трапляються разом.

Загальний вміст їх у земній корі становить близько  $10^{-6}$  %. Існують вони переважно у вільному стані.

Таблиця 30. Деякі властивості елементів та простих речовин побічної підгрупи VIII групи

Назва елемента	Хімічний символ	Будова зовнішнього і передостаннього електронних шарів атома	Радіус атома, ім	Енергія йонізації $K \rightarrow E^+$ , еВ	Густина, г/см <sup>3</sup>	Температура плавлення, °С	Температура кипіння, °С	Стандартний електродний потенціал процесу $E^{2+} \rightarrow E$ , В
Рутеній	Ru	$4d^7 5s^1$	0,134	7,37	12,4	2607	4900	+0,45
Родій	Rh	$4d^8 5s^1$	0,134	7,46	12,4	1966	4500	+0,6
Паладій	Pd	$4d^{10} 5s^0$	0,137	8,34	12,0	1557	4000	+0,987
Осмій	Os	$5d^6 6s^2$	0,135	8,5	22,5	3050	5500	—
Іридій	Ir	$5d^7 6s^2$	0,135	9,1	22,4	2454	5300	+1,0*
Платина	Pt	$5d^9 6s^1$	0,138	8,9	21,5	1769	4530	+1,188

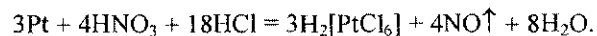
\* Значення  $\phi_{298}^0$  для процесу  $Ir^{3+} + 3e^- \rightarrow Ir^0$ .

У сульфідних мідно-нікелевих рудах платинові метали перебувають здебільшого у вигляді сполук із Сульфуром, Арсеном, Стибієм.

Найрідкіснішим серед них є рутеній, виявлений у 1844 р. казанським хіміком К. К. Клаусом і названий ним Рутенієм на честь Росії.

Самородна платина трапляється у вигляді суміші металічних сплавів, входить до складу природного сплаву іридосміну, в якому переважають іридій та осмій. Переробка цих природних сплавів зводиться до відмивання їх від пустої породи і розділення суміші металів.

Відомі різні методи переробки самородної платини, всі вони починаються з її обробки царською водою. При цьому платинові метали, втім числі і платина, переходять у розчин у вигляді комплексних кислот  $H_2[MeCl_6]$ :



Осмій та іридій частково залишаються у вигляді осаду. Потім за допомогою слабких відновників платинові метали (за винятком Pt) переводять у сполуки, де ці елементи виявляють нижчі ступені окиснення, а платину осаджують у вигляді малорозчинної комплексної сполуки  $(NH_4)_2[PtCl_6]$ , яка під час нагрівання розкладається з утворенням порошкоподібної платини:



Металічну платину добувають сплавлянням порошкової. Як правило, вона містить 99,7—99,8 % Pt.

Для добування платини високого ступеня чистоти процеси розчинення в царській воді й осадження у вигляді  $(NH_4)_2[PtCl_6]$  повторюють. Застосовують також метод зонної плавки переосадженого металу.

## § 19.6. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ ПЛАТИНОВИХ МЕТАЛІВ

Всі платиноїди є тугоплавкими білими блискучими металами. Вони належать до благородних металів. За кімнатної температури не піддаються корозії. Найтвердіші з них осмій, рутеній та іридій, найм'якша — платина. Платина, паладій та іридій кристалізуються у гранецентрованих кубічних ґратках, рутеній і осмій — в гексагональних шільних ґратках.

За густиною платиноїди поділяються на легкі (рутеній, родій, паладій) та важкі (осмій, іридій, платина). Найтугоплавкішим є осмій, найнижчу температуру плавлення має паладій.

Під час відновлення платиноїдів з розчинів їхніх сполук утворюються чорні дрібнодисперсні порошки, які називаються *чернями*. Черні завдяки дуже великій площі поверхні застосовуються як каталізатори.

Всі платиноїди здатні поглинати великі кількості водню, який утворює з ними металічні тверді розчини. Платинові метали мають широке застосування завдяки їхній стійкості проти дії різних реагентів та високим температурам плавлення. Так, родій використовують для нанесення тонких покриттів на срібні ювелірні вироби та на рефлектори прожекторів, проєкційних ліхтарів.

У сучасній хімічній лабораторії широко використовуються вироби з платини — тиглі, чашки, дріт, фольга тощо.

Платино-платинородієва термопара Pt — (Pt + 10% Rh) застосовується для вимірювання температур до 1400 °С. Широко використовуються також платинові термопари опору (з підвищенням температури опір платини дуже високого ступеня чистоти зростає).

Платинові і платиновані електроди широко застосовуються в електрохімічних виробництвах і науковій роботі. З платини виготовляють найтонші дроти, необхідні для різних фізико-хімічних вимірювань: з 1 г платини можна витягнути дріт завдовжки 500 км.

Для підвищення твердості платинових сплавів до них додають осмій. Осмій використовують також для добування надтвердих і некордуючих сплавів.

Із сплавів іридію і вольфраму виготовляють термопари, призначені для вимірювання температур 2000—2300 °С.

Замість платини часто використовують паладій, як порівняно дешевий матеріал. Паладій наносять на контакти електричних реле, він входить до складу сплавів для зубних протезів, білого золота.

Всі платинові метали, їх сплави і сполуки використовують як каталізатори в органічному синтезі.

## § 19.7. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛАТИНОВИХ МЕТАЛІВ

Тільки Рутеній та Осмій здатні виявляти у сполуках ступінь окиснення +8, що відповідає участі в утворенні зв'язків усіх *s*- і *d*-електронів атомів цих елементів. В атомах елементів, що розміщуються за Ru і Os, внаслідок збільшення зарядів ядер електрони міцніше зв'язані, що зумовлює зменшення ступенів окиснення цих елементів. Отже, для них стійкішими є нижчі ступені окиснення.

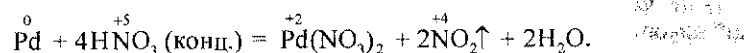
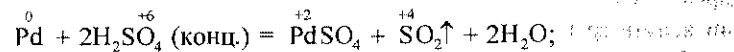
Хімія платинових металів досить складна. Не утворюючи стійких сполук, вони здатні вбирати деякі гази, зокрема водень. Найкраще водень вбирається паладієм: в 1 об'ємі металу за кімнатної температури розчиняється до 800 об'ємів водню.

Відносно більшості речовин платиноїди дуже пасивні, особливо в компактному стані. У порошкоподібному стані вони дещо більш реакційноздатні, але з азотом платиноїди не взаємодіють навіть у разі дуже сильного нагрівання і у вигляді порошоків. З вуглецем платиноїди легко утворюють нестійкі карбіди. Тому в платинових тиглях та чашках не можна нагрівати речовини, що містять Карбон, а також нагрівати платиновий посуд на полум'ї пальника, що дає кіптяву.

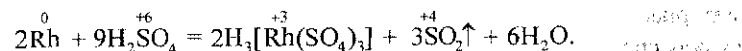
Оскільки оксиди платиноїдів амфотерні і руйнуються під час нагрівання з лугами за наявності кисню, в платиновому посуді не можна плавити луги, для цього використовують нікелевий, залізний або срібний посуд.

Незважаючи на високу пасивність платинових металів, добуто багато різних сполук, в яких ці елементи виявляють ступені окиснення +2 (Pd, Pt), +3 (Rh, Ir), +4 (Pt, Ru, Ir, Pd), +6 (Ru, Os, Ir), +7 (Ru) та +8 (Os, Ru).

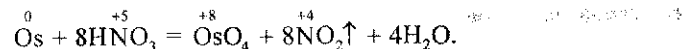
Всі платиноїди мають високі позитивні значення стандартних електродних потенціалів, отже, з кислотами-неокисниками вони не взаємодіють, а з кислотами-окисниками реагують по-різному. В концентрованих сульфатній і нітратній кислотах найкраще розчиняється паладій:



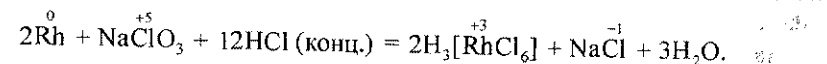
Родій розчиняється в гарячій концентрованій сульфатній кислоті згідно з рівнянням реакції



Порошкоподібний осмій здатний взаємодіяти з димучою нітратною кислотою з утворенням OsO<sub>4</sub>:



Внаслідок тривалого нагрівання за температури 120—150 °С подрібнені родій та іридій, що перебувають у заправленій трубці, здатні розчинятися в суміші концентрованої HCl та NaClO<sub>3</sub>:



Під час розчинення платини і паладію в царській воді утворюються комплексні кислоти H<sub>2</sub>[MeCl<sub>6</sub>]:



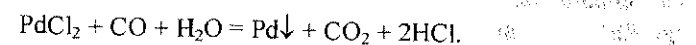
На решту платиноїдів кислоти та царська вода не діють. Щоб перевести в розчинний стан рутеній і осмій, останні нагрівають з сумішами NaOH + Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> або NaClO<sub>3</sub> + NaOH. У разі нагрівання порошкоподібних рутенію й осмію з киснем утворюються RuO<sub>2</sub> і OsO<sub>4</sub>, з компактними металами реакція йде повільно. Гірше сполучаються з киснем родій, іридій, платина і паладій. Лише під час нагрівання до 600—700 °С вони утворюють PdO, Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, IrO<sub>2</sub>, PtO. Однак за вищих температур PdO, Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і IrO<sub>2</sub> стають термодинамічно нестійкими, і метали перестають реагувати з киснем.

Всі оксиди платиноїдів мають чорне або коричневе забарвлення, за винятком оранжевого RuO<sub>4</sub> і безбарвного OsO<sub>4</sub>. Сплавлянням металічного іридію з KHSO<sub>4</sub> можна добути Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Оксиди платиноїдів з водою не реагують, відповідні їм гідроксиди можна добути тільки непрямим способом (під дією лугів на солі). Оксиди і гідроксиди платиноїдів амфотерні або кислотні. Оксиди рутенію(VIII) та осмію(VIII) гідроксидів не утворюють.

Платиноїди сполучаються з галогенами легше, ніж із киснем. Під час нагрівання з фтором утворюються фториди, в яких платиноїди виявляють свої найвищі ступені окиснення. З хлором та іншими галогенами платиноїди сполучаються гірше.

Під дією хлору на подрібнену платину за температури 250 °С утворюється PtCl<sub>2</sub>. За високих температур Pt з Cl<sub>2</sub> утворює червоно-коричневий тетрахлорид PtCl<sub>4</sub>. Паладій навіть за високих температур утворює лише дихлорид. Йони Pd<sup>2+</sup> мають електронну конфігурацію *d*<sup>8</sup>, яка зумовлює плоску квадратну будову комплексних сполук (як і у Ni<sup>2+</sup>). PdCl<sub>2</sub> здатний у водному розчині реагувати з CO:



Цю реакцію використовують для виявлення CO; тільки Паладій(II) за кімнатної температури здатний відновлюватись оксидом карбону(II) до металу.

Під час нагрівання осмію з хлором одночасно утворюються OsCl<sub>3</sub> та OsCl<sub>4</sub>.

Трихлориди родію та іридію утворюються під час взаємодії металів з хлором у разі нагрівання до температури червоного жару.

Платиноїди під час нагрівання здатні сполучатися з сіркою з утворенням сульфідів, що погано розчиняються у воді і кислотах. З водних розчинів солей платиноїдів під дією сірководню можна виділити такі сульфіді:  $\text{Ru}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Rh}_2\text{S}_3$ ,  $\text{PdS}$ ,  $\text{OsS}_4$ ,  $\text{Ir}_2\text{S}_3$  та  $\text{PtS}_2$ .

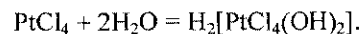
Нагріванням платиноїдів з фосфором, арсеном, стибієм, бісмутом можна добути сполуки  $\text{PtP}_2$ ,  $\text{RuP}_3$ ,  $\text{PdP}_3$ ,  $\text{PtSb}_2$ ,  $\text{PtAs}_2$ ,  $\text{PdBi}_2$ .

Відомо багато комплексних сполук платиноїдів. Зв'язок метал — ліганд у них значно міцніший, ніж у комплексних сполуках Феруму, Кобальту, Ніколу. Це зумовлено більшим зарядом ядер атомів платинових металів і зменшенням радіусів їхніх йонів внаслідок ефекту *d*- і *f*-стиснення. Відомо десятки простих сполук розглянутих металів і тисячі комплексних. У розчинах існують тільки комплексні йони платинових металів.

Під дією на хлориди паладію(II) та платини(II) аміаку можна добути нейтральні та катіонні комплексні сполуки  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  і  $[\text{Me}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , в яких виявляється *dsp*<sup>2</sup>-гібридизація валентних орбіталей центрального атома.

Оскільки молекули комплексних сполук паладію(II) мають плоску квадратну будову, для них відомі *цис-транс*-ізомери, наприклад, жовто-коричневий *цис*-ізомер  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  та оранжевий *транс*-ізомер  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ . Існує також координаційний ізомер складу  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$ .

Для Платини найстійкішим є ступінь окиснення +4. Тетрахлорид платини — амфотерна сполука з переважанням кислотної функції. Під час розчинення  $\text{PtCl}_4$  у воді утворюється досить сильна комплексна кислота:



Розчиненням платини в царській воді добувають гексахлороплатинатну(IV) кислоту  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ . Це сильна кислота, добуто багато її солей. Під дією лугів на розчин  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  відбувається послідовне заміщення йонів  $\text{Cl}^-$  в комплексному йоні на йони  $\text{OH}^-$ . У разі надлишку лугу утворюються солі  $\text{Me}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ , що мають світло-жовте забарвлення. Під дією на  $\text{PtCl}_4$  аміаку можна добути ряд комплексних сполук від  $[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$  до  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$ , в яких виявляється *d*<sup>2</sup>*sp*<sup>3</sup>-гібридизація валентних орбіталей, що зумовлює октаедричну структуру комплексних сполук.

Для Платини(II) відома тетраціаноплатинатна(II) кислота  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4]$ , що має червоне забарвлення, є досить стійкою сполукою і сильним електролітом. Для  $\text{Rh}^{3+}$  і  $\text{Ir}^{3+}$  відомі галогенідні комплексні сполуки  $\text{Na}_3[\text{RhCl}_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$ . Вважають, що в розчині сульфату родію, що має жовте забарвлення, цей метал входить до складу катіонного комплексу  $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , а в розчині сульфату родію, що має червоне забарвлення, — до складу аніонного  $[\text{Rh}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ . Досить стійкими комплексними сполуками Родію(III) є аміачні та змішані комплексні сполуки.

Відновленням  $\text{OsO}_4$  концентрованою хлоридною кислотою з наступним випарюванням розчину над  $\text{P}_2\text{O}_5$  виділено червону гексахлороосматну(IV) кислоту  $\text{H}_2[\text{OsCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  та її сіль  $\text{Na}_2[\text{OsCl}_6]$ . Відомі також  $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$  і галогенокомплекс платиноїдів(IV) ( $\text{H}_2[\text{IrBr}_6]$ ,  $\text{H}_2[\text{PtBr}_6]$  тощо).

Паладій під час розчинення в царській воді, як уже зазначалось, теж здатний утворювати комплексну кислоту, подібну до  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ . Проте після видалення  $\text{HNO}_3$  випарюванням з  $\text{HCl}$  гексахлоропаладатна(IV) кислота перетворюється на червону тетрахлоропаладатну(II) кислоту.

Як і у випадку  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ , під дією лугів на комплексні йони  $[\text{IrCl}_6]^{2-}$  і  $[\text{PdCl}_6]^{2-}$  відбувається послідовне заміщення лігандів хлору на гідроксильні йони з утворенням йонів  $[\text{IrCl}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{PdCl}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ .

Комплексні сполуки, у яких центральний атом виявляє ступінь окиснення +8, може утворювати лише Осмії.

Незважаючи на координаційну насиченість  $\text{OsO}_4$ , оксид осмію(VIII) розчиняється у воді, що свідчить про здатність Осмію підвищувати своє координаційне число. Тому  $\text{OsO}_4$  здатний утворювати продукти приєднання з лугами  $\text{K}_2[\text{OsO}_4(\text{OH})_2]$ , а з фторидами рубідію та цезію —  $\text{Me}_2[\text{OsO}_4\text{F}_2]$ .

Слід пам'ятати, що і  $\text{RuO}_4$ , і  $\text{OsO}_4$  легко випаровуються за кімнатної температури, вони отруйні, подразнюють слизові оболонки органів дихання та очей через окиснювальну дію на білкові речовини.

## Запитання для самоконтролю

1. Чому у тріадах металів VIII групи зліва направо спостерігається послаблення активності елементів?
2. Чому окиснювальна здатність йонів  $\text{Me}^{3+}$  помітно зростає від Феруму до Ніколу?
3. Напишіть рівняння реакції гідролізу хлориду феруму(III).
4. Напишіть по декілька формул комплексних сполук Феруму і Платини і назвіть їх.
5. Дайте порівняльну характеристику елементів головної і побічної підгруп VIII групи.

## Розділ 20

### ЗАКЛЮЧНИЙ ОГЛЯД ЕЛЕМЕНТІВ

Порівнювати та класифікувати за різними ознаками елементи легко після вивчення їхніх властивостей.

Значна частина елементів періодичної системи Д. І. Менделєєва — метали. Якщо через табличну форму періодичної системи елементів провести діа-



гональ з лівого верхнього кута в правий нижній,— від Гідрогену до Радону — вона розділить метали (під діагоналлю) і неметали (над діагоналлю). Проте такий поділ елементів періодичної системи дуже наближений.

Відомо багато прикладів, коли хімічний елемент у вигляді простої речовини поводить себе як типовий метал, а в складі хімічних сполук подібний до неметалу. Наприклад, типовий метал манган, який, реагуючи з кислотами і неметалами, виявляє властивості активного металу й утворює солі, у манганатах подібний до елементів підгрупи Сульфуру ( $\text{BaMnO}_4$ ,  $\text{BaSO}_4$ ), а в перманганатах — до Хлору ( $\text{HMnO}_4$ ,  $\text{HClO}_4$ ). Природа таких елементів, як Арсен, Германій, Стибій тощо, половинчаста. Таких фактів у хімії багато, половинчастість виявляють не тільки метали, а й неметали. Типовий неметал Йод іноді може виявляти властивості металу: для нього відомі сольові сполуки типу  $(\text{IO})_2\text{SO}_4$ ,  $\text{I}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{IPO}_4$  тощо. Ознаки металу виявляє неметал Телур, який не тільки у вигляді простої речовини, а й у сполуках подібний до типових металів, наприклад, за здатністю до утворення комплексних солей. Половинчаста природа багатьох елементів пояснюється особливостями будови електронних оболонок їхніх атомів. Двоїста поведінка елементів і велика їх різноманітність — ланки єдиного діалектичного розвитку матерії.

Елементи, які виявляють половинчасту природу (Телур, Арсен, Стибій, Германій тощо), можна віднести до групи металоїдів, тобто елементів, подібних до металів. У сполуках з сильними кислотами й активними неметалами, виявляючи нижчі ступені окиснення, вони, як і метали, утворюють солі. Металоїди поводять себе як неметали, взаємодіючи з активними металами. Металоїди з найвищими ступенями окиснення особливо подібні до неметалів. Прості речовини металоїди є напівпровідниками. Крім металів, неметалів і металоїдів існують ще інертні гази, які разом з платиноїдами і родиною Феруму належать до VIII групи елементів періодичної системи. Між платиноїдами та інертними газами існує помітна відмінність, але вона не більша, ніж відмінність між галогенами й елементами підгрупи Мангану. Інертні гази не є абсолютноїнертними. Добуто вже немало їхніх сполук з Оксигеном, Флуором; інертні гази здатні утворювати також координаційні сполуки. Платиноїди, як і інертні гази, хімічно дуже пасивні, а деякі з них мають завершений зовнішній електронний шар, наприклад  $\text{Pd } 4s^2 4p^6 4d^{10}$ . Інертні гази і тріади металів VIII групи відіграють деякою мірою однакову роль, розміщуючись між елементами VII і I груп.

У разі переходу від одного елемента до іншого за періодами періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва послаблюються металічні і посилюються неметалічні властивості. За типовими металами (Li, K) йдуть менш активні (Берилій, Магній, Кальцій), потім амфотерні (Алюміній), неметали (Нітроген, Фосфор, Оксиген або Сульфур) і, нарешті, типові неметали — галогени та інертні гази, що завершують період.

У малих періодах зміна властивостей елементів досить різка. Збільшення заряду ядра на одиницю і маси атома на 1—2 одиниці викликає істотну зміну хімічних характеристик елементів.

Перші два елементи, з яких розпочинаються періоди (Гідроген, Гелій, Літій, Берилій; Натрій, Магній; Калій, Кальцій; Рубідій, Стронцій; Цезій, Барій; Францій, Радій), відрізняються за числом  $s$ -електронів у зовнішньому шарі (перші елементи в усіх цих парах мають по одному, а другі — по два  $s$ -електрони у зовнішньому електронному шарі атомів). Ці елементи іноді називають  $s$ -елементами.

У другому періоді в атомі Бору з'являється  $p$ -електрон. Атоми елементів, розмішених за Бором, відрізняються за числом  $p$ -електронів у зовнішньому шарі, це так звані  $p$ -елементи. В третьому, четвертому, п'ятому і шостому періодах збільшення числа  $p$ -електронів в атомах починається від Алюмінію, Галію, Індію і Талію і закінчується в атомах інертних газів. При цьому число  $p$ -електронів у атомів елементів великих періодів з ростом їхнього протонного числа збільшується, коли їх  $d$ -підрівень уже завершений. Зміна числа  $s$ - або  $p$ -електронів на одиницю зумовлює істотну зміну їхніх хімічних властивостей, тому  $s$ - і  $p$ -елементи називаються *неперехідними*, вони помітно відрізняються один від одного.

Не можна чітко розмежувати елементи, атоми яких містять  $p$ -електрони, і ті, що мають лише  $s$ -електрони (крім Гелію), оскільки в утворенні цими елементами хімічних зв'язків велике значення належить  $p$ -орбіталям. Хімічні та фізичні властивості так званих  $p$ -елементів визначаються наявністю не тільки  $p$ -, а й  $s$ -підрівнів, тому їх правильніше класифікувати як  $sp$ -елементи.

Елементи, в атомах яких  $d$ - або  $f$ -підрівні заповнені частково, називаються *перехідними*. У сусідніх перехідних елементів числа електронів на  $d$ - або  $f$ -підрівнях відрізняються одне від одного на одиницю. Ці елементи розмішені в періодах періодичної системи від Скандію до Купруму і від Ітрію до Аргентуму. До перехідних елементів належать лантаноїди, які характеризуються послідовним заповненням  $4f$ -підрівня, елементи періодичної системи від Гафнію до Ауруму й актиноїди, що характеризуються заповненням  $5f$ -підрівня.

Перехідних елементів багато (55), вони становлять більш ніж половину всіх відомих елементів. Всі вони виявляють металічні властивості, характеризуються високими температурами плавлення і кипіння, значною механічною міцністю і здатністю до утворення сплавів. Характерною особливістю електронної конфігурації атомів перехідних елементів є поєднання  $s$ - і  $d$ -електронів, здатних до утворення хімічних зв'язків, тому перехідні елементи виявляють змінну валентність. Так, в атомах елементів від Скандію до Цинку заповнюється  $3d$ -підрівень, в той час як  $4s$ -підрівень залишається без змін (тільки в атома Хрому на  $4s$ -підрівні міститься один, а не два електрони). У цих атомів число валентних електронів дорівнює сумі  $ns$ -електронів і  $(n-1)d$ -електронів.

Починаючи з атома Ітрію, електронами заповнюється  $4d$ -підрівень, атоми Ніобію і Молібдену, Рутенію і Родію містять по одному  $5s$ -електрону, а в атомі Паладію, в якому  $4d$ -підрівень заповнюється максимальною кількістю електронів,  $s$ -електронів немає.

Лантаноїди й актиноїди, які характеризуються заповненням відповідно  $4f$ - і  $5f$ -підрівнів, належать до перехідних  $f$ -елементів. Від Гафнію до Ауруму заповнюється  $5d$ -підрівень, тобто знову з'являються перехідні  $d$ -елементи.

Як відомо, теорія будови атома характеризує атом не тільки за масою, а й за іншими величинами, які пов'язані з зарядом ядра й енергетичним станом електронних шарів. За періодами періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва ці величини закономірно змінюються; вивчення залежності фізичних параметрів атома від його протонного числа дає змогу зрозуміти хімічні властивості елемента, а також періодичні властивості, які він виявляє в сполуках.

До важливих фізичних параметрів атома належать радіус атома, потенціал йонізації, спорідненість до електрона, електронегативність.

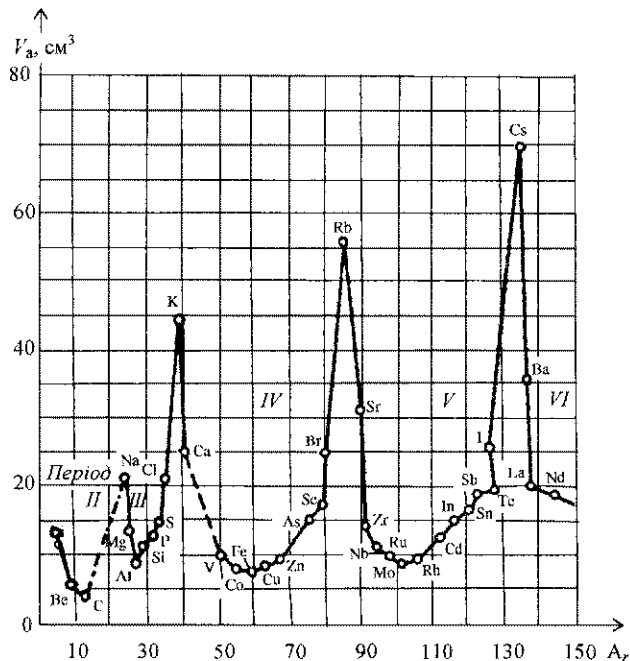


Рис. 53. Залежність атомного об'єму елемента  $V_a$  від його атомної маси  $A_r$ .

Періодичність у зміні фізичних властивостей простих речовин яскраво виявляється в разі зіставлення їхніх атомних об'ємів — об'ємів 1 моль атомів

простої речовини у твердому стані. На рис. 53 наведено залежність атомного об'єму елемента від його атомної маси.

Зміна радіусів атомів елементів у періодичній системі має періодичний характер.

У періодах атомні та йонні радіуси в міру збільшення заряду ядра в основному зменшуються. Максимально зменшуються радіуси йонів елементів малих періодів, оскільки в їхніх атомах заповнюються зовнішні електронні шари.

У великих періодах в межах  $d$ - і  $f$ -елементів радіуси атомів рівномірно зменшуються; це зменшення називається відповідно  $d$ - і  $f$ -стисненням.

У підгрупах елементів радіуси атомів та йонів в основному зростають, але ступінь зростання радіусів за одного й того самого збільшення зарядів ядер атомів елементів головних і побічних підгруп різний.

У підгрупах  $s$ - і  $p$ -елементів (головні підгрупи) радіуси атомів та йонів збільшуються значно більшою мірою, ніж у побічних підгрупах. Так, у головній підгрупі від Оксигену до Полонію радіуси атомів елементів зростають на 0,071, а йонів — на 0,075 нм, у підгрупі Хрому від Хрому до Вольфраму — відповідно на 0,013 і 0,030 нм.

Крім цього, існує ще одна особливість елементів побічних підгруп. Атомні та йонні радіуси  $d$ -елементів 5- і 6-го періодів даної підгрупи майже однакові. Це пояснюється тим, що збільшення радіусів за рахунок зростання числа електронних шарів у разі переходу від 5- до 6-го періоду компенсується  $4f$ -стисненням (лантаноїдне стиснення), яке викликане заповненням  $4f$ -підрівня в атомів  $d$ -елементів 6-го періоду.  $d$ -Елементи 5- і 6-го періодів даної групи завдяки аналогічній структурі валентних електронних шарів і приблизно однаковим розмірам атомів та йонів виявляють особливо велику подібність властивостей (Mo і W, Nb і Ta тощо).

Отже, різниця в радіусах атомів у межах однієї підгрупи для елементів головних підгруп більш виражена, ніж для елементів побічних підгруп. Цим і пояснюється те, що елементи побічних підгруп подібніші між собою, ніж елементи головних підгруп. Як правило, перший, найлегший елемент побічної підгрупи відрізняється за своїми властивостями, а інші більш-менш подібні між собою.

Характеристикою міцності зв'язку електрона в атомі є потенціал йонізації, тобто найменша енергія, яку потрібно затратити, щоб відщепити електрон від атома. За величиною потенціалу йонізації можна охарактеризувати відновні властивості елемента: атоми з невеликими потенціалами йонізації виявляють сильніші відновні властивості.

Зміна потенціалу йонізації вздовж періодів (рис. 54) дає досить чітку картину періодичного посилення і послаблення міцності зв'язку електрона з ядром. Найслабкіший зв'язок електрона з ядром в атомах лужних металів, причому він тим слабкіший, чим більший радіус атома елемента. Цей факт пояснюється екрануючою дією великої кількості внутрішніх електронів у

важких атомах лужних металів. Отже, можна передбачати, що елементи K, Rb, Cs в хімічних процесах будуть кращими відновниками, ніж Li і Na, а також, що здебільшого лужні метали утворюватимуть йонні зв'язки, оскільки для відщеплення електрона і переведення атома металу в катіон потрібно порівняно мало енергії.

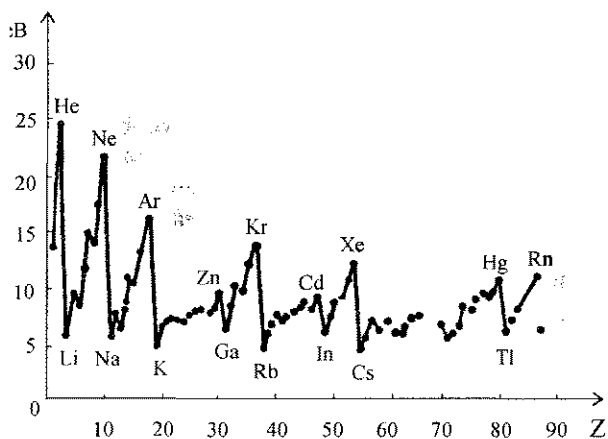


Рис. 54. Зміна першого потенціалу йонізації  $I_1$  залежно від атомного номера  $Z$  елемента

Найбільші потенціали йонізації мають інертні гази. У ряду He—Ne—Ar—Kr—Xe—Rn потенціали йонізації атомів зменшуються, що зумовлено зростанням радіусів атомів і числа електронних шарів від Гелію до Радону. Чинниками, що впливають на величину потенціалу йонізації, є заряд ядра атома, радіус атома, екрануюча дія внутрішніх електронів і загальна конфігурація орбіталі, яка показує, наскільки глибоко під час свого руху проникає електрон в електронні хмари, що розміщені нижче.

Якщо простежити за зміною потенціалів йонізації атомів елементів малих періодів, легко помітити, що залежність їхніх величин від протонного числа атомів елементів у ряду Li—Ne, Na—Ar має характер ламаної лінії з піками біля Be, N та Ne, а в 3-му періоді — біля Mg, P, Ar. Цей непослідовний характер зміни властивостей елементів помітив у 1915 р. російський хімік С. Б. Бірон і ввів поняття *вторинної періодичності*. Це питання далі було розвине у працях відомого російського хіміка С. О. Щукарєва. Наявність вторинної періодичності в цьому разі можна пояснити характером заповнення електронних підрівнів згідно з правилом Гунда. Підвищення потенціалів йонізації атомів Нітрогену і Фосфору пояснюється стійкістю електронної структури  $ns^2np^3$ .

Вторинну періодичність можна визначити також і в підгрупах елементів. Так, здатність галогенів до утворення оксигеновмісних сполук змінюється нерівномірно. В той час як Флуор утворює лише малостійкі сполуки з Оксигеном ( $OF_2$  і  $O_2F_2$ ), Хлор може утворити чотири досить стійкі оксиди, оксиди бромів існують лише за низьких температур, оксиди йоду — досить стійкі.

Нерівномірність зміни властивостей елементів спостерігається і в інших підгрупах. Так, сумарний потенціал йонізації атомів елементів підгрупи Бору змінюється зигзагоподібно. Немає лінійної залежності і в зміні теплот утворення ( $\Delta H_{298}^0$ ) гідридів у підгрупі Нітрогену:

Сполука	$NH_3$	$PH_3$	$AsH_3$	$SbH_3$	$BiH_3$
$\Delta H_{298}^0$ , кДж/моль	46	9,2	171,4	142	209

Явище вторинної періодичності остаточно не пояснено і не знайшло повного відображення в періодичній системі елементів Д. І. Менделєєва.

Відомо, що здатність атома до утримування електронів характеризують за величиною його електронегативності. Електронегативність атомів елементів зростає в періодах зліва направо, тобто від металічних до неметалічних елементів. Максимальною величиною електронегативності характеризується Флуор, мінімальною — Францій.

У межах елементів головних підгруп електронегативність атомів зменшується з ростом їхнього протонного числа і маси, в межах побічних підгруп — перший з перехідних елементів має підвищене значення електронегативності, яке спочатку зменшується, а далі, в міру збільшення маси атома, електронегативність знову зростає. Отже, в побічних підгрупах зміна електронегативностей атомів елементів нерівномірна.

Властивості сполук періодично змінюються зі зростанням протонного числа атомів елементів, але ці закономірності складніші, ніж у випадку елементів.

Відповідно до природи електропозитивного елемента характер оксидів і гідроксидів елементів за періодами і групами періодичної системи закономірно змінюється. За періодами елементи спочатку утворюють основні, потім амфотерні і, нарешті, кислотні оксиди. У такій самій послідовності змінюється характер гідроксидів: гідроксиди, утворені елементами, що стоять на початку періодів — сильні основи, гідроксиди елементів, що стоять в кінці періодів, — кислоти.

Закономірно змінюються властивості гідридів, в яких Гідроген виявляє ступінь окиснення  $-1$  і поводить себе як типовий галоген.

Залежно від природи елемента, гідриди можуть бути йонними, ковалентними і йонно-ковалентними. До йонних гідридів належать гідриди лужних і лужноземельних металів; у хімічному відношенні вони є основними. Із збільшенням протонного числа атомів елементів за періодами природа гідридів, утворених ними, змінюється від основних до амфотерних і далі до кислотних. Гідриди неметалів за хімічною природою є кислотними сполуками. Так,

сполуки  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{BH}_3$  належать до ковалентних гідридів, під час гідролізу вони виявляють кислотні властивості. Амфотерні властивості виявляє  $\text{AlH}_3$ .

Подібно до гідридів, галогеніди елементів, що стоять на початку періодів, виявляють основні властивості. Із збільшенням протонного числа атомів елементів за періодами природа галогенідів змінюється від основної через амфотерну до кислотної. У такому самому порядку, згідно з характером галогенідів, змінюється тип хімічного зв'язку. Галогеніди неперехідних елементів головних підгруп I і II груп належать до йонних сполук ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  тощо). Галогеніди перехідних металів виявляють більшу ковалентність. До сполук ковалентного типу належать галогеніди неметалів, наприклад  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{PCl}_5$ , які виявляють кислотні властивості.

Періодична система хімічних елементів відображає взаємозв'язок між елементами всіх видів аналогій (періодична, лінійна, діагональна). У періодичній системі вдало відображено відповідність електронної будови атомів розподілу елементів за підгрупами. Проте, як показує вивчення елементів, групи та підгрупи не охоплюють всі види аналогій. Так, Літій подібний до Магнію, а Берилій — до Алюмінію. Бор більш подібний до Силіцію, ніж до Алюмінію — найближчого сусіда за групою. Зазначені приклади діагональної аналогії об'єднують так звані малі, короткі діагоналі. Подібні елементи іноді розміщуються на довгих діагоналях. Наприклад, на довгій діагоналі перебувають Кальцій і Лантан, які в періодичній системі розміщені через три півперіоди один від одного, Титан та Ніобій, які розділяються одним півперіодом. Подібність елементів по діагоналі зумовлена аналогічним характером заповнення електронних шарів і близькими величинами радіусів атомів (йонів).

Діагональна подібність підтверджує, що подібними є не тільки елементи однієї групи, а й ті, що належать до аналогічних підгруп різних груп.

Валентна аналогія характерна для сполук Магнію, Мангану(II) і Феруму(II); Алюмінію і Хрому(III); Феруму і Торію(V), Цирконію(IV), Гафнію(IV). Так, Магній, Манган(II) і Ферум(II) здатні утворювати ізоморфні нітрати  $\text{Me}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , подвійні сульфати типу шенітів, а гідроксиди цих металів здатні розчинятися за наявності йонів амонію:



Цю аналогію властивостей можна пояснити деякою подібністю будови зовнішніх електронних шарів йонів  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{2+}$  ( $s^2p^6$ ,  $s^2p^6d^5$  і  $s^2p^6d^6$ ), а також зрівнюванням йонних радіусів у разі утворення аквакомплексів.

Валентна аналогія пояснюється дуже близькими електростатичними та просторовими характеристиками еквізарядних йонів у кристалічних ґратках та в розчинах і найчіткіше виявляється в сполуках відповідних елементів з йонним зв'язком.

## Список рекомендованої літератури

1. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк., 1988. — 640 с.
2. Бокій Г. Б., Голубкова Н. А. Введение в номенклатуру ИЮПАК. — М.: Наука, 1989. — 183 с.
3. Вступ до хімічної номенклатури / О. А. Голуб, М. Ю. Корнілов, В. В. Скопенко та ін. — К.: Школяр, 1997. — 48 с.
4. Гликіна Ф. Б., Ключников Н. Г. Химия комплексных соединений. — М.: Просвещение, 1982. — 160 с.
5. Глинка Н. Л. Общая химия. — Л.: Химия, 1988. — 702 с.
6. Голуб А. М. Загальна та неорганічна хімія: В 2 т. — К.: Вид-во при Київ. ун-ті, 1968. — Т. 1. — 442 с.
7. Голуб А. М. Загальна та неорганічна хімія: В 2 т. — К.: Вища шк., 1971. — Т. 2. — 416 с.
8. Голуб А. М., Скопенко В. В. Основы координационной химии. — К.: Вища шк. Головне вид-во, 1977. — 304 с.
9. Зайцев О. С. Общая химия: Состояние веществ и химические реакции. — М.: Химия, 1990. — 352 с.
10. Карпетянц М. Х., Дракин С. И. Общая и неорганическая химия. — М.: Высш. шк., 1981. — 632 с.
11. Корнілов М. Ю., Білодід О. І., Голуб О. А. Термінологічний посібник з хімії. — К.: ІЗМН, 1996. — 256 с.
12. Красовицкая Т. И. Электронные структуры атомов и химическая связь. — 2-е изд. — М.: Просвещение, 1980. — 224 с.
13. Крестов Г. А. Теоретические основы неорганической химии. — М.: Высш. шк., 1982. — 295 с.
14. Луцевич Д. Д., Березан О. В. Конспект-довідник з хімії. — К.: Вища шк., 1997. — 240 с.
15. Нефедов В. И., Вовна В. И. Электронная структура химических соединений. — М.: Наука, 1987. — 279 с.
16. Николаев Л. А. Неорганическая химия. — М.: Просвещение, 1982. — 640 с.
17. Общая химия: Программированные контрольные задания / Под ред. А. И. Астахова. — К.: Вища шк. Головное изд-во, 1980. — 175 с.
18. Рабинович В. А., Хавин З. Я. Краткий химический справочник. — 2-е изд. — Л.: Химия, 1978. — 392 с.
19. Семичин В. И. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева. — М.: Химия, 1972. — 187 с.
20. Скопенко В. В., Григорьева В. В. Важнейшие классы неорганических соединений. — К.: Вища шк. Изд-во при Киев. ун-те, 1983. — 150 с.
21. Слейбо У., Персонс Т. Общая химия. — М.: Мир, 1979. — 550 с.
22. Фримантл М. Химия в действии. В 2-х ч. / Пер. с англ. — М.: Мир, 1991. — Ч. 1 — 528 с. Ч. 2 — 622 с.
23. Химический энциклопедический словарь. — М.: Сов. энцикл., 1983. — 791 с.
24. Хомченко И. Г. Общая химия. — М.: Химия, 1987. — 464 с.
25. Яцимирський К. Б., Яцимирський В. К. Хімічний зв'язок. — К.: Вища шк., 1993. — 309 с.

© Яцимирський К. Б.

## Іменний покажчик

Авогадро А. 14, 15, **56**, 118

Акимов В. Г. 316

Арреніус С. 165

Бабко А. К. 368

Багратіон П. Р. 376

Бальмер С. 37, 38

Бартлет Н. 309

Бекетов М. М. 102, 123, 197

Беккерель А. 33

Бертолле К. Л. 20

Берцеліус Й. Я. 13, 24, 27

Бете Г. А. 367

Бірон С. Б. 462

Блох Ф. 314

Бор Н. 36—38, 62

Бренстед Й. Н. 137, 138, 169

Брілюен Л. 314

де Бройль Л. 39

де Буабодран Л. 63

Бутлеров О. М. 10, 32

Вааге П. 123

Ван дер Ваальс 105

Вант-Гофф Я. Г. 124, **159**, **160**,

164, 165

Ван Флек Дж. 367

Велер Ф. 348

Вернадський В. І. 16

Вернер А. 355, 356, **363**, **366**, **368**

Виноградов О. П. 16

Вінклер К. А. 63

Габер Ф. 255

Гапон С. М. 66

Гартман Г. 367

Гаудсміт С. 45

Гейзенберг В. 39, 66

Гей-Люссак Ж. Л. 15, 22, 26

Гейтлер В. 73, 74, 89

Гесс Г. І. 112, 116—118

Гіббс Дж. У. 111, 117—119, 191—

193

Гінрікс Ф. В. 28

Голуб А. М. 368

Гольдшмідт В. М. 16, 17

Гротгус Х. 165

Гульдберг К. М. 123

Гунд Ф. 46—49, 89, 90, 95, 462

Даїн С. О. 182

Дальтон Дж. 13, 19—21

Дебай П. 173

Деберейнер Й. В. 27, 28

Девіссон К. Д. 39

Джермер Л. Х. 39

Дюллонг П. Л. 23

Дюма Ж. Б. 28

Ейнштейн А. 18, 37, **66**

Жоліо-Кюрі Ф. 68

Зоммерфельд А. 41, 314

Іваненко Д. Д. 66

Ільїнський М. О. 102, 368

Каблуков І. О. 165

Канніцаро С. 23

Капіца П. Л. 309

Каяндер М. М. 165

Кістяківський В. О. 165, 316

Кларк Ф. 17

Клаус К. К. 452

Клечковський В. М. 50

Кнорре Г. 368

Коссель В. 97

Кук Д. П. 28

Курнаков М. С. 19, 321

Курчатов І. В. 69

Кюрі І. 68

Кюрі П. 33, 56

Кюрі-Склодовська М. 33

Лавуазьє А. Л. 10, 18, 27, **113**, **114**,

Ландау Л. Д. 309

Лаплас П. С. 113, 114

Лебедев П. М. 18

Ленсен Е. 28

Ломоносов М. В. 10, 12, 18, 151

Лондон Ф. 73, 74, 89, 125

Льюїс Дж. 73, 150, 173, 279, 305

Макдональд Р. 150

Маллікен Р. С. 89

Мейер Л. 28

Менделєєв Д. І. 10, 15, 27—32, 46,

54, 61—63, 151, 165, 233, 292, 355,

368, 457, 460, 463

Михайленко Я. І. 182

Мозлі Г. 34

Морозов М. О. 33, 73

Некрасов Б. В. 30

Нільсон Л. Ф. 63

Ньюлендс Дж. 28

Оргел Л. 367

Оствальд В. 165, 172

Петтенкофер М. 28

Писаржевський Л. В. **182**

Планк М. 37—40, 117

Плотников В. О. 368

Полінг Л. 54, 309, 367

Прістлі Д. 228

Пруст Ж. 18

Пті А. 23

Рауль Ф. 156, 158

Резерфорд Е. 33, 34, 36, 64

Рейсс Ф. Ф. 161

Семенов М. М. 126

Сиборг Г. 63, 69

Содді Ф. 64

Тартаковський П. С. 39

Томсон Дж. 33, 39

Уленбек Г. 45

Фарадей М. 163, 191, 193, 202

Фермі Е. 314

Ферсман О. Є. 16, 17

Фіалков Я. А. 368

Флеров Г. М. 69

Хіншелвуд С. Н. 126

Хюккель Е. 89, 173

Чедвік Д. 35

Чернов Д. К. 321

Черняев І. І. 365, 368

Чугаєв Д. О. 368

де Шанкуртуа Б. 28

Шесле К. В. 228

Шілов М. О. 182

Шредінгер Е. 40

Щукарев С. О. 462

Яцимирський К. Б. **367**

## Предметний покажчик

Автокатализ 127  
 Аденди 356  
 Адсорбція 16, 128, 147  
 Азбест 298, 333  
 Азиди 259, 260  
 Азот 253—255, 266—268  
 Аквакомплекси 232, 338, 339, 433  
 Акрилонітрил 291  
 Активність йонів 173  
 Активний 389—391  
 Актиноїди 31, 389, 390, 397—402  
 Алітування 318  
 Алмаз 110, 282, 283, 348  
 Алотропія 16, 275  
 Алюміній 49, 342, 343, 348—352  
 Алюмосилікати 298, 348  
 Амальгами 385, 386  
 Аміак 76, 80, 81, 132, 255—258, 266  
 Аміди 258  
 Амінокомплекси 359, 371, 382  
 Амофоси 274  
 Амфоліти 167, 168  
 Амфотерність 168  
 Аналоги 60, 61  
     неповні 61  
     повні 60  
 Анізотропія 109  
 Аніони 52  
 Антрацит 291  
 Апатит(и) 268, 274, 333  
 Аргентум 368, 369, 373—376  
 Аргон 49, 306—308  
 Арсен 252, 275—279  
 Арсенати 278  
 Арсеніди 276

Арсеніти 277  
 Арсенопірит 275  
 Арсин 276  
 Астат 210, 211  
 Атом 10, 12, 15, 16, 32, 34, 36, 42, 45, 52—61  
 Ацидокомплекси 360  
 Аурум 368, 369, 376—378

Барій 51, 331—337  
 Берил 333  
 Берилій 30, 48, 85, 101, 331—335  
 Бертоліди 20, 146  
 Бетон 299  
 Бісмут 252, 275—279  
 Бісмутати 278, 279  
 Бісмутиди 276  
 Бісмутин 276  
 Боксит(и) 348  
 Бор 30, 48, 81, 85, 342—344  
 Борани 345, 346  
 Бром 210, 222—226  
 Бромати 225, 226  
 Броміди 224, 226  
 Бромоводень 223, 224  
 Бура 347

Валентність елемента 23, 24, 58, 59  
     стехіометрична 23  
 Ванадати 413, 415, 416  
 Ванадити 416  
 Ванадій 412—419  
 Вапно  
     гашене 338  
     натронне 255  
     негашене 338

    хлорне 216, 220, 303  
 Вивірювання 298  
 Випромінювання  
     електромагнітне 38  
     характеристичне 35  
 Виродження 45  
 Відновлення 184, 319  
 Відновники 183—189, 195, 315  
 Вода 76, 84, 103, 108, 147—150, 168, 175, 232  
     баритова 338  
     важка 150, 209  
     гігроскопічна 150  
     дистильована 147  
     «жовелева» 219  
     конституційна 150  
     кристалізаційна 150  
     тверда 341  
     хлорна 216  
 Водень 204—209  
 Вольфрам 420, 421, 426—430

Газ(и) 107  
     «веселильний» 260  
     водяний 286, 292  
     вуглекислий 287  
     генераторні 286, 292  
     гримучий 207  
     електронний 105  
     змішаний 292  
     інертні 31, 306—311  
     коксівий 237, 292  
     пароповітряний 292  
     повітряний 292  
     природний 237, 291, 292, 308  
     чадний 285

Галій 342, 343, 352—355  
 Галогенангідриди 145, 146, 271  
 Галогени 209—211  
 Гелій 30, 63, 70, 306—308  
 Гель 163, 297  
 Геохімія 16  
 Герман 302

Германій 63, 280, 281, 299—302  
 Гетерополікислоти 360  
 Гібридизація 85—87, 364  
 Гідразин 255, 258, 259  
 Гідриди 207—209  
 Гідроген 12, 13, 30, 37, 45, 47, 77, 204—209  
 Гідрогенкарбонати 288, 340  
 Гідрогенселеніди 250  
 Гідрогенсульфати 248  
 Гідрогенсульфіди 240  
 Гідрогенфосфати 273  
 Гідроксиди 138  
     амфотерні 140, 141, 143  
 Гідроксиламін 255, 259  
 Гідроксоплумбати 317  
 Гідроксоплумбіти 302, 303  
 Гідроліз 178—180  
     солей 178—181  
 Гіпоброміти 225  
 Гіпоїдити 225  
 Гіпотеза  
     де Бройля 39  
     Резерфорда 36  
 Гіпофосфіти 271  
 Глина 298  
 Гниття 232  
 Горіння 232  
 Гранула 162  
 Графіт 110, 282, 283  
 Група 30, 31  
     головна 31  
     побічна 31

Гратки кристалічні 100, 105, 109, 313  
 Дальтоніди 20, 146  
 Дейтерій 70, 150, 205, 209  
 Дентантність 356  
 Деревина 283, 291  
 Дефект мас 66  
 Дзета-потенціал 162, 163

Дигідрогенфосфати 273, 274  
 Диполі електричні 77, 106  
   індуковані 106  
 Дисоціація 165—176, 358  
   води 149, 175, 176  
   електролітична 165—170  
 Дистиляція 16  
 Дифосфін 271  
 Диціан 281, 290  
 Діаграма  
   полярна 42, 43  
   стану 149, 321  
 Діамагнетизм 56  
 Добуток  
   активності 174, 175  
   води йонний 175  
   розчинності 173—175  
 Евтектика 322, 323  
 Ейнштейній 69  
 Еквівалент 20, 21, 23  
   елемента 20, 21  
   складної речовини 20  
 Електроліз 113, 198—202  
 Електроліти 165—167  
   амфотерні 167  
 Електрон(и) 33, 34, 37, 39, 42, 47,  
 66, 92, 314  
   зв'язуючі 91, 93, 95, 96  
   неспарені 46, 56—58, 89, 95  
   розпушуючі 92, 93, 96  
   спарені 46, 57, 91  
 Електронегативність 54, 101  
   відносна 54  
 Електроосмос 161  
 Електрофорез 161  
 Електрохімія 182—189  
 Елемент(и)  
   атмофільні 17  
   гальванічний 189—193  
   літофільні 17  
   сидерофільні 17  
   типові 31  
   халькофільні 17  
   хімічний 15, 16, 24  
 Емульсії 164  
 Енергія  
   активації 125, 126  
   внутрішня 111, 112  
   Гіббса 111, 117, 119—121, 131,  
 192  
   дисоціації зв'язку 76  
   зв'язку 66, 76, 96, 105  
   йонізації 53, 54  
   хімічна 113  
 Ентальпія 111—113, 119, 120  
   стандартна 114, 115  
 Ентропія 111, 117—121  
   стандартна 118  
 Ефект(и)  
   Зесмана 43, 45  
   реакції тепловий 113, 115—  
 117, 120, 133  
   стандартний 113, 116  
   d-стиснення 52  
   f-стиснення 52  
   Тіндалля—Фарадея 163  
   Штарка 43, 45  
 Закон(и)  
   Авогадро 15, 21  
   Бойля—Маріотта 22  
   Вант-Гоффа 159  
   Гей-Люссака 15, 22  
   Генрі 153  
   Гесса 111, 116, 117  
   дій мас 123, 124, 129, 172  
   Ейнштейна 66  
   еквівалентів 20  
   еквівалентності маси й енергії  
 18  
   збереження маси 10, 18  
   » енергії 112  
   зміщення Содді—Фаянса 64, 65  
   кратних відношень 19  
   Кюрі 56

Кюрі-Вейса 56  
 Менделєєва Д. І. періодичний  
 27—36, 62  
   Мозлі 34—36  
   Рауля 156  
   розбавлення Оствальда 172  
   сталості складу 18, 19, 20  
   термохімії другий 116  
   » перший 114  
   Фарадея другий 202  
   » перший 202  
 Залізо 442, 445—447  
 Заряд(и) ефективні 77, 98, 101  
 Зв'язок  
   водневий 102—104  
   делокалізований 87, 88  
   йонний 72, 97—100  
   ковалентний 72—84, 105  
   координативний 81  
   локалізований 87, 88  
   металічний 104, 105  
   неполярний 77  
   ординарний 75, 82, 88,  
   подвійний 75, 82  
   полярний 77  
   потрійний 75, 82  
   хімічний 57, 72, 80, 87  
 Знесолювання 342  
 Золі 160, 162, 163, 297  
 Золото 376—378  
 Зона  
   валентна 315  
   енергетична 314, 315  
   провідності 315  
 Ізобари 67  
 Ізомерія 364—366  
 Ізоморфізм 110  
 Ізополікислоти 360  
 Ізотони 67  
 Ізотоп(и) 64, 67, 71  
 Іміди 258  
 Інгібітори 127, 128  
   корозії 128, 274, 318  
 Індій 342, 343, 352—355  
 Інтерметаліди 146, 320, 324, 386  
 Ітрій 389—391, 393  
 Ймовірність стану термодинамічна  
 117  
 Йод 31, 210, 222—226  
 Йодати 225, 226  
 «Йод білий» 226  
 Йодиди 224  
 Йодоводень 223, 224  
 Йон(и) 52, 94, 98—100  
   комплексні 86, 355—359, 363,  
 367  
 Кадмій 31, 380, 383—385  
 Калій 49, 50, 324—331  
 Калориметри 115  
 Кальцій 49, 50, 331—337  
 Каолін 298  
 Карбамід 287, 288  
 Карбіди 285  
 Карбін 282, 283  
 Карбон 13, 30, 48, 75, 79, 80, 86,  
 280—284  
 Карбонати 288, 289, 340  
 Карбоніли 281, 286, 287, 447  
 Карборунд 285  
 Каталіз 127, 128  
   гетерогенний 127  
   гомогенний 127, 128  
 Каталізатор(и) 127—130, 287  
   негативні 127, 128  
   позитивні 127  
 Катіони 52  
 Катіонування 341  
 Квант 37  
 Кварц 293, 296  
 Кераміка 299  
 Кисень 89, 228—233  
 Кислота(и) 138—140, 167  
   азидна 255, 259

- аніонні 170
- арсенатна 278
- арсенітна 277
- броматна 225
- бромідна 224, 226
- гексафторосилікатна 266, 295
- гексахлоростанатна 304
- германатна 302, 304
- гіпобромітна 225
- гіпоїодитна 225
- гіпофосфітна 271
- гіпохлоритна 140, 219, 220
- дисульфатна 248
- дифосфатна 140, 273, 360
- дихроматна 140
- йодатна 225
- карбонатна 140, 288
- Каро *див.* Кислота пероксо-
- сульфатна
- катионні 170
- метаборатна 347
- метасилікатні 297
- метафосфатна 140, 265, 273
- нітратна 140, 263—266, 278
- нітритна 140, 263, 264
- ортоарсенатна 276
- ортоборатна 346, 347
- ортосилікатна 297
- ортофосфатна 140, 271, 272
- перйодатна 235, 236
- пероксодисульфатна 248
- пероксосульфатна 177, 248,
- 259
- перхлоратна 230, 236
- плумбатна 317, 318
- поліметафосфатні 273
- полісилікатні 297, 360
- політіонатні 243
- селенатна 249, 251
- селенітна 250, 251
- силікатні 297
- спряжені 170
- станатна 301, 304
- сульфатна 140, 245—247, 265
- сульфітна 140, 242, 243
- телуратна 251
- телуритна 251
- тетратіонатна 243
- тіокарбонатна 290
- тіосульфатна 140, 243
- тіоціанатна 291
- фосфатна 270, 272
- фосфітна 270, 271
- фторидна 215, 296
- хлоридна 140, 216—220, 271
- хлоратна 140, 221
- ціанідна 290, 291
- Кінетика хімічна 121, 122
- Кларк(и) 17
- атомні 17
- масові 17
- Клатрати 308, 309
- Коагуляція 162, 163
- Кобальт 441—449
- Ковалентність 76, 77, 79, 81, 82
- Коефіцієнт
- активності йонів 173
- ізотонічний 164, 165
- розчинності 152
- Кокс 283, 443
- Комірка
- елементарна 109, 313
- енергетична 44, 45
- Комплекс активований 125, 126, 128
- Комплексоли 361
- Конверсія 204, 205, 255
- Константа
- Вейса 56
- Генрі 153
- гідролізу 181
- дисоціації 171, 172, 175
- йонізації 171
- нестійкості 358, 359, 363
- фізичні 9
- хімічної рівноваги 130, 131,
- 173
- швидкості реакції 123
- Концентрація 153, 155
- молярна 158
- молярна 154
- еквівалента 154, 155
- рівноважна 130, 131
- Корозія 316—318
- газова 316
- електрохімічна 316—318
- Корунд 348—350
- Космохімія 16
- Кремнезем 296
- Криптон 51, 212, 306—311
- Кристалізація 152
- Кристалографія 108
- Кришталі гірський 293, 296
- Ксенати 310, 311
- Ксенон 31, 212, 306—311
- Купороси 248, 373
- Купрум 50, 368—373
- Кут валентний 84
- Лантан 51, 389—393
- Лантаніди 31, 51, 389, 394—397
- Ліганди 356, 363, 365
- «Лід сухий» 287
- Літій 30, 47, 48, 104, 324—331
- Луги 137, 329, 330
- Лудіння 300
- Лютецій 51
- Магній 49, 331—337
- Малахіт 288, 371
- Манган 60, 101, 331—337
- Маса
- атомна 13, 23, 29
- еквівалента молярна 20, 188
- молекулярна 13, 21, 22, 26,
- 158
- молярна 14, 21, 23, 159
- Матерія 8, 18
- Менделевій 63, 69, 397, 399
- Меркурій 380, 385—388
- Метаантимоніти *див.* Метастибіти
- Метаарсеніти 277
- Метали 197, 198, 312, 318
- лужні 326—331
- лужноземельні 335, 336
- перехідні 61, 459
- Металіди 146, 320, 324
- Металотермія 320
- Метастибіти 277
- Метод
- валентних зв'язків 73—76, 89,
- 97, 367
- ЛКАО 90, 91, 93, 97, 367
- молекулярних орбіталей 89—
- 97
- Мідь 368—373
- Мірабіліт 326, 236
- Міцела 162
- Мішметал 391
- Молекула(и) 12, 87
- активні 125, 126
- Молекулярність реакції 124
- Молібден 420, 421, 426—430
- Молярність 154, 158
- Молярність 154, 159
- Моль 13, 14
- Момент
- дипольний 78, 84, 106
- імпульсу 44
- магнітний 44, 56, 57, 366
- орбітальний 56
- спіновий 56, 57
- Мультиплетність 43
- Надкислоти *див.* Пероксокислоти
- Намагніченість 56
- Натрій 49, 324—331
- Нафта 291, 292
- Нашатир 257
- Нейтрон 65, 66
- Неон 30, 49, 69, 70, 306—308



- Нептуній 69
- Нікель 440, 445—448
- Нікол 441, 442, 445—450
- Ніобій 412—419
- Нітрати 263—267
- Нітриди 254, 255, 258
- Нітриди 263, 264, 266, 267
- Нітроген 19, 30, 49, 75, 83, 86, 252—260, 419
- Нітрозилгалогеніди 261
- Нітрофоска 274
- Нуклід 64, 282
- Нуклон 65, 66
- Озон 228, 235, 236
- Озоніди 236
- Окиснення 184
- Окисник(и) 183—189, 195
- Оксиди 134—137, 143
- амфотерні 135, 136, 140, 141, 143, 233
- кислотні 135, 136, 143, 233
- несолетворні 134, 135
- основні 135, 136, 233
- солетворні 134
- Оксиген 30, 49, 75, 79, 80, 86, 227—232
- Оксосоли 278
- Олеум 245
- Орбіталь
- атомна (АО) 37, 38, 40, 41, 43, 46, 47, 50, 85—88, 90—97
- молекулярна (МО) 89—92, 95
- Ортоклаз 298
- Осмій 441, 451, 452
- Осмоє 159, 160
- Основи 137, 138, 143, 167, 170
- Отрути каталітичні 128
- Параціан 290
- Пептизація 163
- Пергідроль 234
- Перекристалізація 16
- Періодичність вторинна 462
- Період 30
- піврозпаду 64, 68, 398
- Пероксид(и) 136, 233—235
- гідрогену 136, 233, 234
- Пероксокислоти 235, 248
- Перхлорати 215, 221
- Підгрупа
- головна 31
- побічна 31
- Підрівні енергетичні 47, 50, 51
- Пірит 237, 241, 242
- Платина 441, 451, 452
- Платиноїди 441, 453—456
- Плутоній 69, 397—402
- Плюмбати 303
- Плюмбіди 302
- Плюмбум 280, 281, 299—302
- Позитрон 65
- Показник водневий 175—177
- Полікумулен 283
- Поліморфізм 110, 111, 313
- Полісульфіди 237, 241
- Полоній 227, 228, 248—251
- Полярізація 99, 106
- миттева 106
- хімічна 202
- «Поріг коагуляції» 163
- Порода пуста 319
- Порядок реакції 124
- Постулат(и)
- Бора 37, 41
- Планка 117
- Потенціал
- електродний 189, 192, 200
- стандартний 192—197, 315, 316
- електрохімічний 197, 198
- йонізації 53, 58, 98
- Правило
- Вант-Гоффа 124
- Гунда 46, 48, 49, 90
- добутку активності 174
- Дюлонга і Пті 23
- Клечковського 50
- октав 28
- тріад 27
- транс-впливу Черняєва 365
- Прещипітат 274
- Принцип
- невизначеності 39
- Паулі 46, 90
- ле Шательє 131—133
- Промотори 128
- Проникність діелектрична 78, 166
- Протій 205
- Процес
- анодний 199
- катодний 198
- Радій 331—335
- Радіоактивність 10, 33, 63, 64
- природна 63, 64
- штучна 68
- Радіоліз 125
- Радіоселекція 71
- Радіохімія 68
- Радіуси ефективні 52
- атомні 53
- йонні 53
- Радон 51, 306—308
- Реактив(и) 16
- технічні 16
- хімічно чисті 16
- чисті 16
- чисті для аналізу 16
- Реакція(ї)
- внутрішньомолекулярні 189, 219
- гетерогенні 122, 123, 130
- гомогенні 122
- диспропорціонування 189, 221
- екзотермічні 111, 113, 126
- ендотермічні 111, 113, 126
- ланцюгові 126, 127
- міжмолекулярні 188
- необоротні 129
- оборотні 129
- окисно-відновні 182—189
- самоокиснення-самовідновлення 189, 217, 219
- термоядерна 70, 71
- транспортні 349
- ядерні 64—70
- Редокс-потенціал 192
- Реній 437—440
- Речовина(и) 8, 14
- аморфні 108
- діамагнітні 56
- індивідуальні 16
- кристалічні 108
- оптично активні 366
- парамагнітні 56
- проста(ї) 15, 16, 134
- складні 16, 134
- феромагнітні 56
- Рівні енергетичні 40, 41, 46, 47, 51, 57
- Рівновага хімічна 129—133
- Рівняння
- Бора 38
- де Бройля 39
- Вант-Гоффа 159
- Ейнштейна 66
- Клапейрона—Менделєєва 22, 26
- Нернста 193
- Планка 37
- реакції хімічне 24, 25
- термохімічні 113, 114, 116
- Шредінгера 40, 43, 45
- Роданіди *див.* Тіоціанати
- Розпад 64—66
- електронний 65
- позитронний 66
- Розрахунки стехіометричні 25
- Розчин(и) 151—154
- буферні 177, 178

істинні 160  
колоїдні 160, 161, 297  
насичені 152  
ненасичені 152  
пересичені 152  
Розчинення 151  
Розчинники йонізуючі 151, 166  
Ртуть 385—388  
Рубідій 30, 324—331  
Руди 319, 444  
поліметалічні 319  
Ряд  
електрохімічних потенціалів  
197, 198, 247, 316, 317  
радіоактивний 63, 68  
Сажа 283  
Седиментація 162  
Селен 228, 248—251  
Селенати 249, 251  
Селеніди 249—251  
Селеніти 251  
Селеноводень 250  
Селітра(и) 253, 267  
калійна 253  
чилійська 253  
Сепарація  
гравітаційна 319  
магнітна 319  
Сечовина *див.* Карбамід  
Сила електрорушійна 191—193  
Силани 293—295, 302  
Силікати 297, 298  
Силіциди 294  
Силіцій 280, 281, 293—296  
Символи хімічні 24, 63  
Система(и)  
гідрофільні 161  
гідрофобні 161  
грубодисперсні 160, 164  
дисперсна 160  
колоїдні 160—163  
ліофільні 161, 163

ліофобні 161  
періодична 29—31, 46, 62  
Сіль (солі) 141, 166  
бертолетова 220  
гідразонію 258  
глауберова 237  
жовта кров'яна 449  
змішані 142, 145  
кислі 141, 142  
комплексні 363, 367  
Мора 449  
нормальні 141  
основні 142  
подвійні 142, 145, 363  
фосфонію 270  
червона кров'яна 451  
Сірка 237—238  
Сірководень 239—241  
Сірковуглець 239  
Скандій 50, 63, 389—393  
Скло  
боратне 346  
віконне 298  
калійне тугоплавке 299  
кварцове 296  
кришталеве 299  
оптичне 304  
рідке 297  
розчинне 297  
рубінове 304  
тверде 298  
хімічне 299  
Сольвати 152  
Спектр(и)  
атома 38  
лінійчасті 36, 37, 41  
рентгенівські 35, 38  
суцільний 36  
Співвідношення невизначеностей  

Принцип невизначеності

Спін(и) 45, 46, 74  
антипаралельні 45, 83  
паралельні 46, 48

сумарний 48  
Сплави 320—324  
Спорідненість до електрона 53, 54, 98  
Сприйнятливість  
діамагнітна 56  
магнітна 56, 366  
мольна 56  
парамагнітна 56, 57  
Срібло 373—376  
Стабілізатори 127, 161, 297  
Стала(і)  
газова універсальна 159  
ебуліоскопічні 158  
кріоскопічні 158  
Планка 37, 38  
радіоактивного розпаду 64  
Сталь 442, 445, 446  
Стан  
агрегатний 106, 107  
вироджений 45  
збуджений 48, 51, 58  
незбуджений 48, 51, 58  
стандартний 114, 121  
Станан 302  
Станіти 302  
Станум 280, 281, 299—302  
Сtereoхімія 82  
Стехіометрія 25, 26  
Стибіді 252, 275—279  
Стибіді 276  
Стронцій 331—335  
Ступінь  
гідролізу 181  
дисоціації 164—169, 171, 172  
окиснення 100, 101  
поляризації 99, 101  
Сублимація 16  
Сульфати 247, 248  
Сульфіді 237—241  
Сульфіти 242, 243  
Сульфур 17, 227, 228, 237, 241—245

Суперфосфат(и) 274  
Суспензії 164  
Сухозлоток 306  
Схеми  
валентні 74  
енергетичні 96, 236  
Талій 342, 343, 352—355  
Тантал 412—419  
Телур 227, 228, 248—251  
Телурати 249, 251  
Телуриди 249—251  
Телурити 250, 251  
Телуроводень 250  
Температура  
замерзання 156—158  
кипіння 156—158  
критична 153  
Теорія  
Бора 38  
Бора—Зоммерфельда 40  
будови атома 45, 66, 70  
гідратна 151  
горіння киснева 10  
електролітичної дисоціації 138,  
164, 165, 169  
координативна 355—357  
краплинна 68  
кристалічного поля 367  
ланцюгових реакцій 126  
металічного стану 314  
оболонкова 67, 68  
протонна 169, 170  
радіоактивного розпаду 64  
світла квантова 36, 37  
сильних електролітів 173  
узагальнена 68  
флогістону 9  
хімічної будови органічних  
сполук 5  
Теплоємність 23, 113  
атомна 23  
питома 23

- Теплота  
згоряння питома 114—116  
розкладання 114  
утворення 113, 114, 116
- Термодинаміка хімічна 111, 112, 117
- Термохімія 113, 117
- Технецій 69, 437—440
- Титан 404—410
- Тиск осмотичний 159, 160, 164
- Титр 154
- Тіоангідриди 145, 146, 240
- Тіокарбонати 289
- Тіокислоти 241, 306
- Тіосечовина 25
- Тіосолі 241, 279
- Тіоціанати 286, 291, 388
- Торф 291
- Точка  
евтектична 322, 323  
потрійна 149
- Третій 70, 205, 206
- Уран 69, 70, 337, 397—402
- Уранати 401
- Ураніли 398, 401
- Фаза 122  
дисперсна 160
- Ферати 449—451
- Ферум 71, 441, 442, 446—448
- Фіаніти 410
- Фільтрування 16
- Флогістон 9
- Флотажія 319
- Флуор 30, 49, 75, 210—212, 214
- Формула(и)  
Бальмера 37  
Больцмана 118  
електронна 47—51, 58, 59, 97  
— Аргону 49  
— Берилію 48  
— Бору 48  
— Ванадію 50, 60  
— Гелію 47  
— Гідрогену 47  
— Калію 50, 97  
— Кальцію 50  
— Карбону 48, 58  
— Криптону 51  
— Купруму 50  
— Лантану 51  
— Літію 47  
— Лютецію 51  
— Магнію 49  
— Мангану 60  
— Натрію 49  
— Нітрогену 49, 58, 254  
— Оксигену 49, 58  
— Радону 51  
— Скандію 50  
— Сульфур 58, 59  
— Титану 50, 60  
— Флуору 49, 97  
— Цинку 50  
графічна 75, 88, 97  
емпіричні  
молекулярна  
хімічна(i) 24
- Фосген 286
- Фотон 37
- Фосфатування 318
- Фосфіди 270, 271
- Фосфін 270, 271
- Фосфіти 272
- Фосфор 252, 268—274, 419  
білий 269, 276  
червоний 269  
чорний 269
- Фотоліз 113, 125
- Фотон(и) 23, 37, 39
- Фотосинтез 113, 125, 287
- Францій 324—331
- Фреони 214, 284
- Фтор 207
- Фторопатит 211, 215
- Фториди 214, 309  
амфотерні 214
- Фтороводень 102, 212—214
- Фторосилікати 214, 295
- Функція хвильова 40, 42, 45, 90
- Хвилі де Бройля 39
- Хімія 9—12  
загальна 9, 12  
неорганічна 9  
органічна 9
- Хлор 75, 85, 101, 210, 211, 215, 216
- Хлорангідриди 218
- Хлорати 215, 220
- Хлориди 217  
амфотерні 217, 218
- Хлорити 215, 217
- Хлороводень 139, 217
- Хром 60, 227, 420—430
- Хромати 424
- Хроміти 423
- Хромовання 422
- Цезій 324—331
- Цинк 380—383
- Цинкати 382
- Цирконій 404—410
- Ціанати 290
- Ціаніди 290, 291
- Чавун 442—445
- Частка 154  
атомна 25  
масова 154  
мольна 156
- Черні 453
- Число(а)  
Авогадро 14  
квантове 40, 42—47, 50, 51  
— головне 40, 42, 46, 47, 50, 51, 90  
— магнітне 43, 44, 90  
— молекулярне 90  
— орбітальне 41, 42, 44, 46, 50, 51, 90  
— побічне 41—43, 90  
— спінове 44, 45  
координаційне 86, 87, 100, 356  
магічні 67  
масове 67  
нуклонне 64  
протонне 28, 34—36, 63
- Шар  
адсорбційний 162  
дифузний 162  
електронний 40, 42, 47
- Шкала  
фізична 13  
хімічна 13
- Ядро 63—71, 162  
атомне 63—67

Навчальне видання

РОМАНОВА Неоніла Володимирівна

**ЗАГАЛЬНА  
ТА НЕОРГАНІЧНА  
ХІМІЯ**

Підручник для студентів  
вищих навчальних закладів

Відповідальна за випуск *С. В. Хрустальова*  
Художник обкладинки *С. І. Чуєв*  
Редактор *Н. А. Серебрякова*  
Комп'ютерна верстка *Ю. М. Клочка*  
Коректори *Т. П. Нагірна, Н. І. Слесаренко*

Підписано до друку 30.07.98. Формат 60×84/16.  
Гарнітура Тип Таймс. Папір офсетний. Друк офсетний.  
Умов. друк. арк. 27,9. Умов. фарбовідб. 28,32. Обл.-вид. арк. 28,1.  
Замовлення 8-286

Видавничо-торгова фірма «Перун».  
255710 Ірпінь, вул. Т. Шевченка, 4-а.

Свідоцтво про реєстрацію № 13710594 від 30.06.95.

Віддруковано в АТ «КНИГА».  
254655 МСП, Київ-53, вул. Артема, 25.