МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД
“УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ХІМІКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ”

ОСНОВИ ЗАГАЛЬНОЇ ХІМІЇ

Дніпропетровськ ДВНЗ УДХТУ 2013

Навчальний посібник для слухачів підготовчого відділення, студентів інженерного напряму підготовки заочної форми навчання, екстернату та студентів факультету післядипломної освіти / Укл.: В.І.Тихонов, С.Ю. Третяк, Л.О. Хмарська – Дніпропетровськ: ДВНЗ УДХТУ, 2013 – с.

Дане навчальне видання містить програму, основні положення та закони, які відносяться до розділу "Загальна хімія", зразки розв'язку типових завдань для слухачів підготовчого відділення, студентів інженерного напряму підготовки заочної форми навчання, екстернату та студентів факультету післядипломної освіти .

Навчальне видання для слухачів підготовчого відділення, студентів інженерного напряму підготовки заочної форми навчання, екстернату та студентів факультету післядипломної освіти

В.І. Тихонов, канд. хім. наук
С.Ю. Третяк, канд. хім. наук
Л.О. Хмарська, канд. хім. наук

під редакцією проф., док. хім. наук О.В. Штеменка

Навчальний посібник
Основи загальної хімії.

Програма, основні положення та закони, які відносяться до розділу "Загальна хімія", зразки розв'язку типових завдань для слухачів підготовчого відділення, студентів інженерного напряму підготовки заочної форми навчання, екстернату та студентів факультету післядипломної освіти .

ЗМІСТ

Вступ..... 6

Програма курсу..... 7

Тема № 1 Основні поняття й закони хімії..... 8

1.1 Основні поняття..... 8

1.2 Основні закони..... 11

1.2.1 Закон збереження маси хімічних речовин..... 11

1.2.2 Закон еквівалентів..... 12

1.2.3 Закон простих і кратних співвідношень..... 13

1.2.4 Закон сталості складу хімічних речовин..... 13

1.2.5 Закон об'ємних відношень..... 14

1.2.6 Закон Авагадро..... 14

Завдання для самоконтролю..... 17

Питання для самоконтролю..... 21

Тема № 2 Періодичний закон Д.І. Менделєєва та періодична система елементів. Будова атомів елементів. Хімічний зв'язок і будова молекули..... 22

2.1 Періодичний закон..... 22

2.2 Будова атомів елементів..... 23

2.3 Енергія іонізації, спорідненість до електрона, електронегативність.... 30

2.4 Хімічний зв'язок..... 32

2.4.1 Ковалентний зв'язок..... 33

2.4.2 Донорно-акцепторний зв'язок..... 38

2.4.3 Іонний зв'язок..... 39

2.4.4 Металічний зв'язок..... 40

2.4.5 Водневий зв'язок..... 41

Завдання для самоконтролю..... 46

Питання для самоконтролю..... 48

Тема № 3 Основні класи неорганічних сполук. Класифікація, номенклатура та графічні формули..... 50

3.1 Класифікація простих речовин..... 51

3.2 Класифікація складних речовин..... 52
3.2.1 Оксиди..... 52
3.2.2 Гідроксиди..... 55
3.2.3Солі..... 61
3.2.4 Галогенангідриди..... 65
Завдання для самоконтролю..... 69
Питання для самоконтролю..... 71
Тема № 4 Основні закономірності перебігу хімічних реакцій..... 73
4.1 Тепловий ефект хімічної реакції. Ентальпія..... 73
4.2 Ентальпія утворення сполук..... 74
4.3 Закон Гесса та його наслідки..... 75
4.4 Ентропія..... 76
4.5 Енергія Гіббса – критерій напрямку хімічних реакцій у закритих системах..... 77
4.6 Хімічна рівновага..... 79
4.7 Стала хімічної рівноваги. Закон діючих мас..... 80
4.8 Принцип Ле Шательє..... 81
4.9 Швидкість хімічних реакцій..... 85
Завдання для самоконтролю..... 91
Питання для самоконтролю..... 101
Тема № 5 Розчини кислот, основ і солей..... 102
5.1 Способи вираження концентрацій розчинів..... 104
Завдання для самоконтролю..... 109
5.2 Теорія електролітичної дисоціації..... 111
5.3 Вплив природи розчинника, концентрації і температури на ступінь дисоціації..... 117
5.4 Константа дисоціації..... 118
5.5 Зв’язок ступені дисоціації та константи дисоціації (закон розведення Освальда)..... 120
5.6 Амфотерність..... 121
5.7 Електролітична дисоціація води. Іонний добуток води. Водневий

показник (pH)..... 122
5.8. Іонообмінні реакції..... 125
5.9 Гідроліз солей..... 126
5.10 Добуток розчинності. Умови утворення осаду..... 128
Завдання для самоконтролю..... 129
Питання для самоконтролю..... 134
Тема № 6 Окисно-відновні процеси. Напрямки протікання окисно-відновних реакцій..... 135
6.1 Найважливіші окисники й відновники..... 136
6.2 Метод електронного балансу..... 136
6.3 Метод напівреакції. Окисно-відновні потенціали. Напрямок перебігу окисно-відновних реакцій..... 137
Завдання для самоконтролю..... 140
Питання для самоконтролю..... 142
Тема №7 Комплексні сполуки..... 143
7.1 Номенклатура комплексних сполук..... 146
7.2 Дисоціація комплексних сполук у розчинах..... 147
7.3 Ізомерія комплексних сполук у розчинах..... 148
7.4 Утворення комплексних сполук..... 151
Завдання для самоконтролю..... 153
Питання для самоконтролю..... 158
Додаток..... 161
Предметний, іменний покажчик..... 175
Література..... 177

ВСТУП

Серед дисциплін, що складають базову підготовку студентів та абітурієнтів, важливе місце посідає хімія – наука, що вивчає загальні властивості та форми руху матерії. З успіхами хімії та суміжних з нею наук пов'язана поява нових джерел енергії, створення синтетичних матеріалів, розширення сировинної бази. Знання з хімії необхідні не тільки для розуміння основ створення нових матеріалів і технологічних процесів, але й для збереження здоров'я людей. Безвідповідальне ставлення до цих питань, відсутність елементарної "хімічної культури" вже сьогодні відбилися на навколишньому середовищі та поставило людство на край екологічної катастрофи. Хімія є одним з основних компонентів, що складають методичну базу підготування спеціалістів в галузі природних і технічних наук.

Неорганічна хімія являє собою невід'ємну частину загальнолюдської культури. В останні роки незаперечним є той факт, що поява все більшої кількості неорганічних сполук у різних сферах діяльності людини глибоко і небезпечно впливає на навколишнє середовище. Настав час навчити себе і студентів замислитися над інженерними і науковими рішеннями, які приймаються на місцевому й державному рівні. Все викладене стало особливо актуальним після Чорнобильської трагедії та останньої аварії на АЕС "Фукусіма-1" в Японії.

Тому надання глибоких, системних і сучасних знань х курсу загальної хімії залишається головним завданням для середньої та вищої освіти нашої держави. Сподіваємося, що публікація нашого посібника буде сприяти вирішенню цього питання.

ПРОГРАМА КУРСУ

Основні поняття й закони хімії. Атом. Молекула. Хімічні елементи. Прості та складні речовини. Хімічні формули й рівняння. Хімічна оцінка кількості речовини. Основні закони стехіометрії та закон збереження маси, енергії, сталості складу й властивості речовин. Закони ідеальних газів.

Періодичний закон Д.І. Менделєєва та періодична система елементів. Ядерна модель будови атома. Сучасна модель стану електрона в атомі. Електронні формули атомів елементів. Хімічний зв'язок. Валентність. Ступінь окиснення атомів елементів у їхніх сполуках.

Основні класи неорганічних сполук: оксиди, гідроксиди, солі, галогенангідриди. Їхні властивості та номенклатура. Зв'язок між класами неорганічних сполук.

Основні закономірності перебігу хімічних реакцій. Термохімічні рівняння. Швидкість хімічних реакцій. Зворотні й незворотні хімічні реакції. Хімічна рівновага. Принцип рухомої рівноваги Ле Шательє. Фактори, що впливають на напрямок перебігу хімічних реакцій. Термодинамічні функції: внутрішня енергія, ентальпія, ентропія, енергія Гіббса.

Розчини. Способи вираження концентрацій розчинів. Теорія електролітичної дисоціації С. Ареніуса. Електролітична дисоціація води. Водневий показник. Дисоціація кислот і основ. Умови перебігу реакцій подвійного обміну. Гідроліз солей. Добуток розчиності.

Окисно-відновні процеси. Окисно-відновні реакції. Загальний огляд окисників та відновників. Складання окисно-відновних реакцій. Метод електронного балансу. Класифікація окисно-відновних реакцій. Напрямок перебігу окисно-відновних реакцій.

Комплексні сполуки. Теорія А. Вернера. Природа хімічного зв'язку в комплексних сполуках. Дисоціація, константа стійкості й нестійкості комплексних частинок. Комплексоутворення як причина амфотерності деяких оксидів і гідроксидів.

Тема № 1 Основні поняття і закони хімії

1.1 Основні поняття

Згідно з державним стандартом України (ДСТУ 2439-94) ***хімічний елемент*** – це тип атомів, що характеризується певним протонним числом. У наведеному визначені є два терміни: атом і протонне число, тому надамо відповідні визначення згідно з ДСТУ 2439-94.

Атом – це найменша хімічно неподільна електронейтральна частинка матерії, що складається з позитивно зарядженого ядра й негативно заряджених електронів.

Протонне число (порядковий номер) – кількість протонів у атомі. У тексті даного посібника, є також згадка про такі терміни як проста речовина, ізотоп та іон. Згідно з ДСТУ 2439-94 ***проста речовина*** – речовина, утворена атомами одного елемента; ***ізотоп*** – атом одного елемента, що має певне нуклонне (масове) число; ***іон*** – електроннодефіцитний або електроннонадлишковий атом чи група атомів. І оскільки у визначенні ізотопа є термін нуклонне (масове) число, надамо його визначення: ***нуклонне (масове) число*** – загальне число протонів та нейтронів у атомі.

Складна речовина – це речовина, молекули якої складаються з двох або більш хімічних елементів. ***Молекула*** – це найменша частка хімічної речовини, що має всі її хімічні властивості.

Будь-яка речовина складається з формульних (структурних або умовних) одиниць (ФО). ***Формульні одиниці*** в хімії – це реально існуючі частки, такі як атоми (***K, C, O***), молекули (***H_2O, CO_2***), катіони (***K^+, Ca^{2+}***), аніони (***Br^-, CO_3^{2-}***), радикали (***$\cdot OH$,$\cdot NO_2$***), умовні молекули (***KOH, $BeSO_4$***) і будь-які інші частки речовини або визначені групи таких часток.

Кількість речовини $\upsilon(B)$ − це фізична величина, пропорційна числу формульних одиниць цієї речовини N(ФО):

$$\upsilon(B) = \frac{N(ФО)}{N_A},$$

де N_A – стала Авогадро, числове значення і розмірність якої складають: $N_A = 6{,}02 \cdot 10^{23}$ **моль**$^{-1}$. Одиниця кількості речовини – **моль**.

Моль – це кількість речовини, яка містить стільки ж формульних одиниць, скільки атомів міститься в 0,012 кг ізотопу Карбону ^{12}C. Поняття "моль" поширюється на будь-які формульні одиниці, тому можна говорити про кількість речовини радикалів: $\upsilon(\bullet OH) = 5$ моль; кількість речовини електронів: $\upsilon(\vec{e}) = 0{,}5$ моль і т.п.

Крім формульних одиниць, у хімії використовують таке поняття як "еквіваленти". ***Еквіваленти*** − це умовні одиниці в z(B) разів менші, чим відповідні до них формульні одиниці: $1/2Ca^{2+}$, $1/5KMnO_4$, $1/6K_2Cr_2O_7$, тобто $1/Z(B)$ ФО. У одній формульній одиниці речовини В міститься z(B) еквівалентів цієї речовини. Число z(B) має назву ***еквівалентне число***, при цьому z(B)≥1.

Еквівалентне число вказує, скільки еквівалентів міститься в одній формульній одиниці речовини. Число z(B) є безрозмірна величина. Вона визначається типом хімічної реакції, в якій дана речовина бере участь.

Визначення еквівалентних чисел речовин неоднакове для обмінних і окисно-відновних реакцій. В обмінних реакціях еквівалентне число речовини визначається стехіометрією реакції. Якщо в реакції $aA + bB \rightarrow cC + dD$ на a ФО речовини A припадає b ФО речовини B, тоді очевидно, що $z(A)=b$, а $z(B)= a$.

Наприклад, для реакції:

$$H_2SO_4 + 2KOH \rightarrow K_2SO_4 + 2H_2O,$$

еквівалентне число $z(H_2SO_4) = 2$, тому що на 1 ФО H_2SO_4 потрібно 2 ФО KOH, а $z(KOH) = 1$.

У випадку ж утворення кислої солі:

$$H_2SO_4 + KOH \rightarrow KHSO_4 + H_2O,$$

еквівалентне число кислоти і лугу збігаються і дорівнюють $z(H_2SO_4) = z(KOH) = 1$. Тобто еквівалентне число речовини не завжди є величиною постійною і залежить від типу реакції, в якій воно бере участь.

У окисно-відновних реакціях еквівалентне число для окисника та відновника визначають за кількістю електронів, що приймає одна формульна

одиниця окисника або віддає одна формульна одиниця відновника. Наприклад, у напівреакції:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$z(MnO_4^-) = 5$, отже, значення $z(KMnO_4) = 5$.

Кількість речовини еквівалентів речовини В, символ $n_{ек}(B)$ – величина пропорційна кількості еквівалентів цієї речовини $N_{ек}(B)$:

$$n_{ек}(B) = \frac{N_{ек}(B)}{N_A}.$$

Одиниця вимірювання кількості речовини еквівалентів − ***моль***. Якщо в одній формульній одиниці речовини В міститься z(B) еквівалентів цієї речовини, то $N_{ек}(B)=N(ФО)\cdot z(B)$. Звідси випливає, що: $n_{ек}(B) = n(B)\cdot z(B)$.

Молярна маса речовини В, символ M(B) – це маса одного її моля або маса речовини В, розділена на кількість речовини В:

$$M(B)=\frac{m(B)}{\nu(B)}.$$

Одиниця вимірювання молярної маси – грам на моль (***г/моль***). Термін "молярна маса" відноситься не тільки до маси моля молекул, але і до маси моля атомів, іонів і радикалів. Наприклад, M(Ca)=40,08 г/моль, $M(Ba^{2+})$=137,36 г/моль, M(·OH)=17,01 г/моль.

Молярна маса – одна з констант даної речовини – визначається тільки складом формульної одиниці й не залежить від реакції, в якій дана речовина бере участь. Молярна маса речовини В дорівнює відносній молекулярній масі цієї речовини: Mr(B)=M(B).

Молярна маса еквівалентів речовини В, символ $M_{ек}(B)$ – це маса речовини В, розділена на кількість речовини еквівалентів речовини В:

$$M_{ек}(B) = \frac{m(B)}{n_{ек}(B)}.$$

Одиниця виміру молярної маси еквівалентів − грам на моль (***г/моль***). Якщо $n_{ек}(B) = n(B)\cdot z(B)$, тоді:

$$M_{ек}(B) = \frac{M(B)}{z(B)}.$$

Молярна маса еквівалентів речовини ***B*** у конкретній реакції завжди в z(B) разів менша за молярну масу цієї речовини.

1.2 Основні закони

1.2.1 Закон збереження маси хімічних речовин

Сучасна атомно-молекулярна теорія стверджує, що підчас хімічних реакцій атоми не зникають і не можуть виникнути з нічого. Тому загальна кількість атомів залишається сталою до та після реакції. А оскільки атоми мають сталі маси, не змінюється і маса речовин до і після реакції.

Сучасне формулювання цього закону має вигляд: ***сумарна маса продуктів хімічного перетворення повинна точно збігатися з сумарною масою вихідних речовин***. Честь відкриття цього фундаментального закону належить двом видатним вченим XVIII сторіччя росіянину Михайлу Ломоносову і французу Антуану Лавуазьє. Перший сформулював визначення закону збереження маси хімічних речовин у 1748, другий – 1789 році. Після експериментального обґрунтування цього закона у хімії стало можливим проводити точні розрахунки за масами речовин, які ступають у хімічні реакції та масам речовин, що утворюються внаслідок проходження цих реакцій, тобто у XVIII сторіччі хімія перетворилася на точну науку.

Ломоносов Михайло Васильович (08.11.1711-4.04.1765) – перший російський вчений-дослідник світового рівня, енциклопедист, хімік і фізик; він увійшов до науки як перший хімік, який дав фізичній хімії визначення, дуже близьке до сучасного, і склав велику програму фізико-хімічних досліджень; його молекулярно-кінетична теорія тепла багато в чому передбачила сучасне уявлення про будову матерії. Він сформулював багато фундаментальних законів, серед яких одне з начал термодинаміки; заклав основи науки про скло. Астроном, приладобудівник, географ металург, геолог, поет, засновник сучасної російської літературної мови, художник, історик, поборник розвитку вітчизняної просвіти, науки й економіки. Розробив проект Московського університету, згодом названого на його честь. Відкрив наявність атмосфери у планети Венера. Дійсний член Академії наук.

Математичний вираз цього закону має вигляд:

$$\Sigma m_1 = \Sigma m_2,$$

де Σm_1 та Σm_2 – сумарні маси вихідних речовин та продуктів хімічного перетворення відповідно. Цей закон має обмеження й не розповсюджується на ядерні реакції.

1.2.2 Закон еквівалентів

Закон еквівалентів був відкритий у 1792 р. німецьким хіміком-технологом І. Ріхтером. Цей вчений звернув увагу на те, що основи і кислоти з'єднуються між собою в певних еквівалентних співвідношеннях, незалежно від своєї природи, і еквівалентні відношення є фізичними сталими.

Ріхтер Ієремія Веніамін (10.03.1762-04.05.1807) – німецький хімік, один із засновників вчення про стехіометрії. У своїх наукових роботах Ріхтер прагнув відшукати математичні залежності в хімічних реакціях. У 1793 р. він опублікував роботу "Основи стехіометрії, або спосіб виміру хімічних елементів", в якій показав що при утворені сполук елементи вступають у взаємодію в певних пропорціях, згодом названих еквівалентами. Ввів поняття "стехіометрія" (від грецьких слів stoicheion - основа, елемент і metreo - вимірюю) що повинно було означати вимір співвідношень, в яких хімічні елементи реагують один з одним. Навів перші в історії хімії кількісні рівняння реакцій.

Сучасне формулювання закону: ***маси речовин, які реагують між собою, прямо пропорційні молярним масам еквівалентів цих речовин***. Математичний вираз цього закону:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{ек1}}{M_{ек2}},$$

або, якщо одна з речовин знаходиться в газоподібному стані, тоді:

$$\frac{m_1}{M_{ек1}} = \frac{V_2}{V_{ек2}},$$

де m_1 – маса першої речовини, що реагує, г;

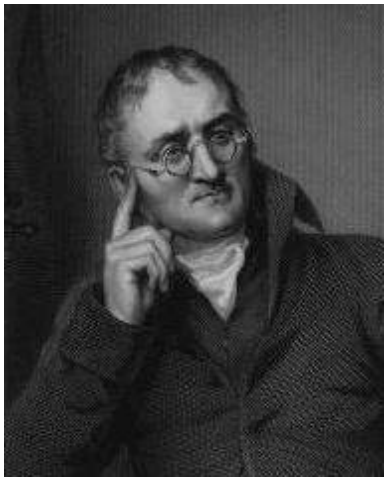
$M_{ек1}$ – молярна маса еквівалента речовини, г/моль;

V_2 – об'єм газоподібної речовини, (н.у.), л;

$V_{ек2}$ – об'єм, що відповідає молярній масі еквівалента другої речовини, л/моль.

1.2.3 Закон простих і кратних відношень

Цей закон був відкритий у 1804 р. видатним англійським фізиком і хіміком Джоном Дальтоном: ***якщо два хімічних елементи утворюють декілька різних сполук, то маси одного елементу, які припадають на одну й ту ж масу іншого елементу, співвідносяться між собою як прості цілі числа***. Наприклад, у молекулі H_2O співвідношення H:O = 2:1, а у молекулі KOH співвідношення K:O:H = 1:1:1.



Дальтон Джон (06.09.1766-27.07.1844) – англійський хімік і фізик. Основні наукові праці 1800-1803 рр. належать до фізики, більш пізніші – до хімії. З 1787 р. вів метеорологічні спостереження, досліджував колір неба, природу тепла, заломлення та відбивання світла. Створив теорію випарювання та змішування газів. У 1794 р. описав дефект зору, що був названий дальтонізмом. Відкрив три закони, що склали сутність його атомістики газових сумішей: закон парціальних тисків газу (1801), закон залежності розширення газу при сталому тиску від температури (1802) та закон залежность розчинності газів від їх парціального тиску (1803). Ці праці сприяли вирішенню хімічної проблеми співвідношення складу і будови речовини. Висунув і обґрунтував теорію атомної будови, що пояснила емпіричний закон сталості складу. У 1803 р. теоретично передбачив і відкрив закон кратних співвідношень.

Джон Дальтон вважається засновником хімічної атомістики. Закон простих і кратних співвідношень разом із законом еквівалентів та законом сталості складу є одним з трьох основних стехіометричних законів, що утворюють основу хімії.

1.2.4 Закон сталості складу хімічних речовин

Оскільки, атоми мають сталі маси, а молекули складаються з окремих атомів, то масовий склад хімічних речовин у цілому є також сталим. Сучасне формулювання цього закону: ***кожна хімічна речовина, незалежно від способу її отримання, завжди має сталий якісний і кількісний склад***.

Цей закон, відкритий у 1808 році французьким хіміком Жозефом Прустом, має обмеження і може бути застосований лише для сполук з молекулярною структурою (так званих дальтонідів, наприклад, H_2O, HCl, CBr_4, CO). Вище наведені молекули належать до сполук сталого складу. Але

розвиток хімії показав, що разом зі сполуками сталого складу існують й сполуки змінного складу – бертоліди. До бертолідів належать оксиди, гідриди, сульфіти, нітриди, карбіди та силіциди різних металів, які мають кристалічну немолекулярну структуру і склад таких сполук з атомною, іонною або кристалічними решітками не є сталим і залежить від умов їх добування. Наприклад, ферум(II) сульфід зазвичай виражають формулою ***FeS***. Насправді він має склад від $Fe_{0,9}S$ до $Fe_{0,8}S$.

Але існування у природі бертолідів не заперечую закону сталості складу, відкриття якого сприяло розвитку хімічних методів якісного й кількісного визначення складу речовин.

1.2.5 Закон об'ємних відношень

Цей закон був сформульований у 1808 р. французьким хіміком і фізиком Жозефом Гей-Люсаком. Сучасне формулювання закону: ***об'єми газів, що вступають у взаємодію за однакових умов (температура, тиску), співвідносяться між собою як прості цілі числа***.

Наприклад, 2 л водню сполучаються з 1 л кисню, утворюючи 2 л газоподібної води; 4 л аміаку реагують з 3 л кисню з утворенням 2 л азоту та 6 л газоподібної води.

1.2.6 Закон Авагадро

Авагадро Амадео (09.10.1776-09.07.1856) – італійський фізик та хімік. Наукові роботи з різних галузей фізики і хімії. У 1811 р. заклав основи молекулярної теорії, узагальнив накопичений до того часу експериментальний матеріал про склад речовин і звів в єдину систему дослідні дані, що суперечать один одному дослідні данні Ж.Л. Гей-Люссака і основні положення атомістики Дж. Дальтона, відкинувши частину останніх. Є автором однойменного закону (1811 р.) Створив (1811 р.) метод визначення молекулярних мас, за допомогою якого за експериментальними даними інших дослідників першим правильно розрахував (1811-1820 р.) атомні маси Оксигену, Карбону, Нітрогену, Хлору і ряду інших елементів. Встановив кількісний атомний склад молекул багатьох речовин (зокрема води, водню, кисню, азоту, аміаку, оксидів азоту, хлору, фосфору, миш'яку, сурми).

Закон об’ємних відношень надав можливості італійському фізику і хіміку А. Авагадро висунути у 1811 р. гіпотезу, яка згодом була підтверджена дослідами, отримавши назву закону Авагадро: ***в однакових об’ємах різних газів за однакових умов (температура, тиск) міститься однакова кількість молекул цих газів***.

Цей закон має важливий висновок: за однакових умов 1 моль будь-якого газу займає однаковий об’єм. За нормальних умов (273 К, 101,3 кПа) молярний об'єм газу (V_m) становить 22,4 л/моль. Але разом з нормальними умовами у хімії, особливо у фізичній хімії, застосовується поняття про стандартні умови: 298 К, 101,3 кПа

Таким чином, наприкінці XVIII сторіччя і початку XIX сторіччя, протягом близько 25 років завдяки наполегливим дослідженням європейських вчених вдалося встановити переважну частину фундаментальних законів хімії.

Приклад 1. Обчислити молярну масу еквівалента, еквівалентне число і кислотність речовини алюміній гідроксиду, якщо відомо, що 1,95 г $Al(OH)_3$ реагує з 3,15 г HNO_3. Складіть рівняння цієї реакції та визначте кількість речовини еквівалентів $Al(OH)_3$ і HNO_3, що беруть участь у цій реакції.

Розв’язок. Молярна маса еквівалента й еквівалентне число будь-якої сполуки можуть мати різні значення, що залежить від того, в яку реакцію вступає ця речовина. Визначимо молярну масу еквівалента алюміній гідроксиду за законом еквівалентів:

$$\frac{m[Al(OH)_3]}{m(HNO_3)} = \frac{M_{ек}[Al(OH)_3]}{M_{ек}(HNO_3)} \Rightarrow M_{ек}[Al(OH)_3] = \frac{m[Al(OH)_3] \cdot M_{ек}(HNO_3)}{m(HNO_3)}$$

Нітратна кислота є одноосновною кислотою, тому молярна маса еквівалентів цієї речовини дорівнює його молярній масі:

$$M_{ек}(HNO_3) = M(HNO_3) = 63{,}01 \text{ г/моль}.$$

Отже,

$$M_{ек}(Al(OH)_3) = \frac{1{,}95 \cdot 63{,}02}{3{,}15} = 39{,}01 \text{ г/моль}.$$

Шляхом ділення молярної маси алюміній гідроксиду на молярну масу еквівалента цієї речовини визначаємо еквівалентне число алюміній гідроксиду:

$$z(Al(OH)_3) = \frac{M}{Мек} = \frac{78}{39{,}01} = 2,$$

отже, 1 моль основи відповідає 2 молям кислоти, тобто кислотність алюміній гідроксиду дорівнює двом. Рівняння реакції має вигляд:

$$Al(OH)_3 + 2HNO_3 \rightarrow AlOH(NO_3)_2 + 2H_2O.$$

Кількість речовини еквівалентів основи та кислоти збігається і визначається за співвідношенням:

$$n_{ек}(Al(OH)_3) = \frac{m(Al(OH)_3)}{Мек(Al(OH)_3)} = \frac{1{,}95}{39{,}01} = 0{,}05 \text{ моль};$$

$$n_{ек}(HNO_3) = \frac{m(HNO_3)}{Мек(HNO_3)} = \frac{3{,}15}{63{,}01} = 0{,}05 = 0{,}05 \text{ моль}.$$

Рівняння Клапейрона-Менделєєва поєднує у собі три закони ідеальних газів і вказує на співвідношення трьох параметрів газоподібних речовин: тиску, (***P, кПа***), об'єму (***V, л***) і температури (***T, K***):

$$PV = \nu RT,$$

де ν – кількість газоподібної речовини, моль;

R – молярна газова стала, л·кПа·моль$^{-1}$·К$^{-1}$.

Приклад 2. Обчислити об'єм, який займає 32,08 г метану за температури 17ºС і тиску 94 кПа.

Розв'язок. По-перше, треба обчислити кількість речовини всього газу за рівнянням:

$$\nu(CH_4) = \frac{m(CH_4)}{M(CH_4)} = \frac{32{,}08}{16{,}04} = 2 \text{ моль}.$$

По-друге, обчислюємо об'єм цього газу, застосовуючи рівняння Клапейрона-Менделєєва:

$$V(CH_4) = \frac{\nu(CH_4) \cdot RT}{P} = \frac{2 \cdot 8{,}31 \cdot 290}{94} = 51{,}27 \text{ л}.$$

Приклад 3. Скільки грамів барію реагує з водою, якщо об'єм водню, який утворюється внаслідок цієї взаємодії, дорівнює 48 л при температурі 27ºС і тиску 102,1 кПа.

Розв'язок. По-перше, обчислюємо кількість речовини

$$\upsilon(H_2) = \frac{PV}{RT} = \frac{102{,}1 \cdot 48}{8{,}31 \cdot 300} = 1{,}97 \text{ моль.}$$

З рівняння:

$$Ba + 2\,H_2O \rightarrow Ba(OH)_2 + H_2\uparrow,$$

випливає, що $\upsilon(Ba) = \upsilon(H_2)$, тобто: $\upsilon(Ba) = 1{,}97$ моль.

По-друге, розрахуємо масу цього металу за рівнянням:

$$m(Ba) = \upsilon(Ba) \cdot M(Ba) = 1{,}97 \cdot 137{,}33 = 270{,}54 \text{ г.}$$

Завдання для самоконтролю

1. Розрахувати маси: а) двох атомів Кальцію, б) однієї молекули толуену. Відповідь: $1{,}33 \cdot 10^{-22}$г, $1{,}53 \cdot 10^{-22}$г.

2. Де міститься більше атомів у 5 г заліза чи у 3 л гелію (н.у.)?

3. Де міститься більше атомів Гідрогену в 90 г води чи в метані масою 90 г?

4. Яке число атомів Нітрогену міститься а) в 17 моль аміаку; б) 17 г аміаку; в) 17 л аміаку (н.у.)?

5. Яка маса у грамах $7{,}63 \cdot 10^{20}$ атомів Арсену?

6. 100 мл газу, який виміряний за нормальних умов, треба привести до стандартних умов. Відповідь: 109,2 мл.

7. 1 $м^3$ газу знаходиться при 0ºС. При який температурі об'єм газу збільшиться вдвічі, якщо тиск залишиться незмінним? Відповідь: 273ºС.

8. Газу при 7ºС та 96 кПа займає об'єм 40 мл. При якому тиску об'єм газу досягне 60 мл, якщо температура збільшиться до 17ºС? Відповідь: 66,3 кПа.

9. Який об'єм займає при н.у. а) 0,85 г аміаку; б) 1,4 г етилену; в) 128 мг гідроген іодиду? Відповідь: 1,12 л; 1,12 л; 0,0224л.

10. 0,111 г деякого газу займають 26 мл при 17ºС и 104 кПа. Обчисліть молярну масу цього газу. Відповідь: 99 г/моль.

11. Розрахувати середню молярну масу повітря, в якому об'ємні частини газів такі: 21% O_2; 78% N_2; 0,5% Ar і 0,5% CO_2.

12. Яке число молекул кисню міститься в 1 $м^3$ повітря за нормальних умов? Відповідь: $5{,}64 \cdot 10^{24}$молекул ***O_2***.

13. Яке повітря легше сухе чи вологе?

14. За нормальних умов були змішані 56 л CH_4 і 112 л ***O_2***. Виразити склад цієї суміші в відсотках за масою. Відповідь: 20% і 80%.

15. Скільки молів кисню та азоту міститься в 1 л повітря при 22ºС и 100 кПа. Відповідь: $8{,}56 \cdot 10^{-3}$ моль, $3{,}18 \cdot 10^{-2}$ моль.

16. Визначте найпростішу формулу речовини, якщо відомо, що мольна частка в ній Ag 7,69%, N 23,08%; H 46,15%; O 23,08%.

17. Визначте найпростішу формулу щавлевої кислоти, якщо відомо, що у 20 г цієї кислоти міститься 0,444 г Гідрогену, 5,33 г Карбону, решта – Оксиген.

18. Встановіть найпростішу формулу хімічної сполуки, знаючи масові частини складових її елементів: S – 40%, O – 60%.

19. Магній силікат містить 60% ***SiO_2*** за масою. Визначити формулу цього силікату.

20. При повному згоранні 1,33 г деякої сполуки отримано 0,77 г карбон(IV) оксиду і 2,24 г сульфур(IV) оксиду. Визначити найпростішу формулу цієї сполуки.

21. Обчислити об'єм кисню, який необхідний для спалювання 700 л ***H_2S***. Який об'єм SO_2 утворюється при цьому? Відповідь: 1050 л; 700 л.

22. Скільки літрів карбон(II) оксиду можна спалить в 1 $м^3$ повітря?
Відповідь: 420 л.

23. 40 мл суміші, яка містить в собі 10% H_2, 10% O_2, решта – N_2 за об'ємом. Який об'єм буде мати ця газова суміш після вибуху? Обчислити відсотковий склад суміші, яка утворюється після вибуху. Відповідь: 34 мл, 94,12% N_2, 5,88% O_2.

24. Обчислити процентний вміст метану в суміші його з киснем, якщо відомо, що 36 мл газової суміші після згорання метану зменшилася в об'ємі на 1,8 мл. Відповідь: 2,5%.

25. Який об'єм займає кисень після розкладу 400 мл озонованого кисню, який містить в собі 28% озону? Відповідь: 456 мл.

26. Чому дорівнює об'єм (н.у.) молярної маси еквівалента молекулярного азоту? На утворення 1,16 г нітриду деякого металу потрібно 0,37 л азоту (н.у.). Розрахувати молярну масу еквівалента цього металу. Який це метал, якщо його валентність дорівнює одиниці. Відповідь: 3,73 л/моль; 6,83 г/моль.

27. Як обчислюється еквівалентне число будь-якої кислоти? На нейтралізацію 0,943 г фосфітної кислоти H_3PO_3 витрачено 1,291 г калій гідроксиду. Визначте молярну масу еквівалента, еквівалентне число й основність кислоти. На підставі зроблених розрахунків складіть рівняння реакції. Обчислити кількість речовини еквівалентів кислоти і лугу, що беруть участь у цієї реакції. Відповідь: 40,9 г/моль; 2; кислота двоосновна; 0,023 моль.

28. Як можна обчислити молярну масу еквівалента будь-якої сполуки, якщо відома її молярна маса? Під час взаємодії 1,02 г оксиду деякого металу з сульфатною кислотою утворюється 3,42 г сульфату цього ж металу. Обчислити молярну масу еквівалента цього металу і його молярну масу, якщо відомо, що він є трьохвалентним. Відповідь: 9,01 г/моль, 27,03 г/моль.

29. Чи є еквівалент будь-якої сполуки сталою величиною? Якщо ні, то від чого залежить еквівалент речовини? Розрахуйте молярну масу еквіваленту станум(IV) дигідроксодіацетату та калій гідрогенортофосфату в реакціях, за такими рівняннями:

$$Sn(OH)_2(CH_3COO)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow Sn(SO_4)_2 + 2\ CH_3COOH + 2\ H_2O$$

$$K_2HPO_4 + KOH \rightarrow K_3PO_4 + H_2O$$

Обчислити кількість речовини еквівалентів основної та кислої солі, якщо відомо, що у взаємодію вступає відповідно 27,08 г і 17,42 г цих солей.

30. Визначте еквівалентні числа і молярні маси еквівалентів карбонатної кислоти в реакціях:

$$H_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O;$$

$$H_2CO_3 + NaOH \rightarrow NaHCO_3 + H_2O;$$

$$H_2CO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + 2H_2O.$$

31. Визначте еквівалентні числа і молярні маси еквівалентів нітратної кислоти в реакціях:

$$2HNO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + 2H_2O;$$

$$4HNO_3 + Fe \rightarrow Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O.$$

32. Розрахувати молярну масу еквівалента меркурію, якщо відомо, що з 1 г її оксиду при нагріванні утворюється 51,7 мл кисню. Розрахувати молярну масу еквіваленту і кількість речовини еквівалента оксиду цього металу. Відповідь: 100,3 г/моль; 108,3 г/моль; 9,23 ммоль.

33. На нейтралізацію 10,5 г нітратної кислоти потрібно 25 г гідроксиду деякого металу. Визначити молярну масу еквіваленту і кількість речовини еквіваленту цього гідроксиду. Відповідь: 150 г/моль; 0,17 моль.

34. До розчину, в якому знаходиться 16,7 г аргентум(I) ацетату, додали 5,6 г калій хлориду. Визначити масу аргентум(I) ацетату, яка залишилася в розчині після утворення осаду. Відповідь: 4,17 г.

35. Який об’єм кислоти, в якому знаходиться 72,9 г хлоридної кислоти в 1 л розчину, буде потрібно для взаємодії з 1,97 кг барій карбонату. Відповідь: 10 л.

36. В якій масі ферум(III) оксиду знаходиться така ж кількість речовини феруму, що є в 0,5 кг залізного купоросу $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Відповідь: 143,5 г.

37. При аналізі деякого сплаву, в якому є срібло, отримано аргентум(I) хлорид, маса якого дорівнює масі вихідного сплаву. Обчислити відсотковий вміст срібла у цьому сплаві. Відповідь: 75,28%.

38. Скільки барій сульфату можна отримати з кристалогідрату $Ba(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$, масою 5,47 г. Яка кількість речовини сульфатної кислоти буде потрібна для цього. Відповідь: 4,67 г; 0,02 моль.

39. У розчин, в якому знаходиться 7,32 г кадмій хлориду, занурили цинкову пластинку. Маса її збільшилася на 1,645 г. Обчислити ступінь витіснення

кадмію з розчину і склад солей, які утворюються внаслідок проходження цієї реакції. Відповідь: 87,5%; 0,915 г $CdCl_2$; 4,76 г $ZnCl_2$.

40. До розчину, в якому знаходиться 9,66 г калій карбонату, додали розчин, в якому міститься 6,3 г нітратної кислоти. Визначити склад солей, які утворюються. Відповідь: 4 г $KHCO_3$; 10,1 г KNO_3.

Питання для самоконтролю

1. Дати визначення хімічному елементу, атому, молекулі, іону.

2. Чим відрізняються прості й складні речовини?

3. Як визначити кількість речовини та кількість речовини еквівалентів?

4. Що таке моль?

5. Як розрахувати молярну масу речовини та молярну масу еквівалентів речовини.

6. У чому полягає сутність закону збереження маси хімічних речовин. Хто відкрив цей закон?

7. Надайте сучасне формулювання закону еквівалентів.

8. Сформулюйте закон простих і кратних співвідношень, наведіть приклади.

9. Які умови є нормальними, а які стандартними?

10. Що таке ідеальний газ?

11. Сформулюйте закон Авагадро.

12. Яке число визначає кількість протонів у атомі?

13. Що таке ізотопи та ізобари?

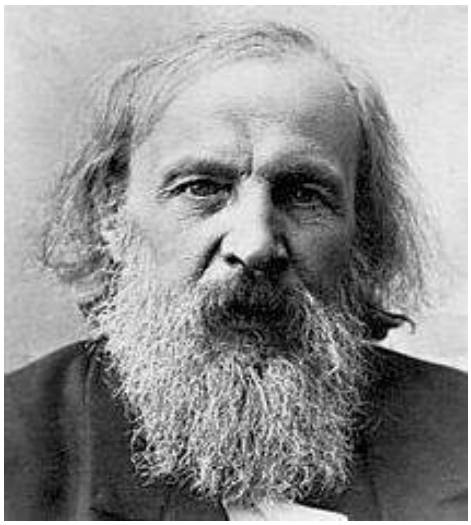
14. Чи можливе застосування закону сталості складу хімічних речовин до дальтонідів та бертолідів?

15. Яке рівняння поєднує у собі три закони ідеальних газів?

Тема № 2 Періодичний закон Д.І. Менделєєва та періодична система елементів. Будова атомів елементів Хімічний зв'язок і будова молекули

2.1 Періодичний закон

Періодичний закон – фундаментальний закон природи – був відкритий Д.І. Менделєєвим у 1869 р.



Менделєєв Дмитро Іванович (1834-1907) – російський хімік, вчений, педагог. Відкрив (1869 р.) періодичний закон хімічних елементів – один з основних законів природознавства. Член багатьох академій наук та наукових співтовариств. Один із засновників Руського фізико-хімічного товариства (1868). На його честь названий елемент № 101 – Менделевій. АН СРСР встановила (1962) премію та медаль ім. Д.І. Менделєєва за кращі роботи з хімії та хімічної технології. Менделєєв написав більше, ніж 500 друкованих праць, серед яких класичні «Основи хімії» - перше впорядковане викладення неорганічної хімії. Автор фундаментальних досліджень з хімії, хімічної технології, фізики, метрології, сільському господарству, економіці, народної освіті.

Періодичний закон встановлює залежність між властивостями елемента і його найважливішою характеристикою – порядковим номером. Спочатку періодичний закон мав таке формулювання:

властивості простих речовин, а також форми і властивості сполук елементів знаходяться в періодичній залежності від розміру атомних мас елементів.

З розвитком квантової хімії періодичний закон отримав серйозне теоретичне обґрунтування, а з ним і нове визначення:

властивості простих речовин, а також форми і властивості сполук елементів знаходяться в періодичній залежності від величини заряду ядер їх атомів.

Це формулювання не змінює зміст закону, а лише поглиблює наше розуміння його. Варто зазначити, що атомні маси є прямо пропорційними до зарядів ядер. Як довів Ю. Ридберг, при переході від одного елемента до наступного в періодичній системі атомна маса збільшується в середньому на 2-3 одиниці.

Своєрідність періодичного закону міститься в тому, що він, на відміну від інших фундаментальних законів, не може бути відображений у вигляді якогось математичного рівняння. Найбільш зручним для зображення періодичного закону виявився графічний засіб, зокрема – табличний.

Періодична система хімічних елементів – це суворо впорядкована кількість хімічних елементів, їх природна класифікація, яка є табличним або іншим графічним виразом періодичного закону хімічних елементів.

Використовують переважно дві форми періодичної системи: довгоперіодну (див. додатки, табл. 1) і короткоперіодну.

Вертикальні графи періодичної системи мають назву – ***групи***, а горизонтальні – ***періоди***. Таким чином, координатами кожного елемента періодичної системи є номери групи й періоду.

Сучасне формулювання періодичного закону вказує на те, що цей закон насамперед пов'язаний з будовою атомів хімічних елементів.

2.2 Будова атомів елементів

Атоми хімічних елементів складаються з ядер та електронів, що розташовуються навколо цих ядер. Основні ядерні частки − це ***протони*** (p^+) та ***нейтрони*** (n^o). Протони та нейтрони дуже схожі за своїми властивостями, їх відрізняє лише заряд і маса. Маса нейтрона дорівнює 1,00813 маси протона.

Число протонів у ядрі визначає величену позитивного заряду ядра, кількість електронів у атомі відповідає порядковому номеру або атомному номеру елемента (z). Число нейтронів у ядрі можна визначити як різницю між масовим числом ізотопів елемента (A) і числом протонів, що входять до складу атома $\Sigma n^0 = A - z$. Хімічні властивості атома залежать від заряда ядра, або від кількості електронів у атомі, їх розподілу навколо ядра атома та їх енергії.

Рух електрона в атомі навколо атомного ядра має ймовірносно-хвильовий характер. Навколоядерний простір, в якому з найбільшою можливістю може знаходитися електрон, має назву ***атомна орбіталь*** (***АО***). АО, як будь-яка геометрична фігура, характеризується трьома параметрами (координатами), що

одержали назву квантових чисел (***n, l, m***$_l$). Вони визначають розмір (***n***), форму (***l***) та орієнтацію (***m***$_l$) атомної орбіталі у просторі. Займаючи ту чи іншу АО, електрон утворює електронну хмару (електронну орбіталь). Форми електронних хмар аналогічні АО (рис. 2.1). Електронна хмара характеризується чотирма квантовими числами (***n, l, m***$_l$***, m***$_s$). Набором цих чисел можна повністю охарактеризувати стан будь-якого електрона в атомі.

Головне квантове число n визначає основну характеристику електрона в атомі – його енергію та енергетичний рівень. Воно визначає також розмір АО. Для електронів, що знаходяться в незбуджених атомах, ***n*** приймає значення від 1 до 7 (відповідно до номера періоду в періодичній системі елементів). Сукупність електронів у атомі, що мають однакове значенням ***n***, називають ***електронним прошарком***, ці прошарки позначають наступним чином:

n	1	2	3	4	5	6	7	…
Символи	***K***	***L***	***M***	***N***	***O***	***P***	***Q***	***…***

Орбітальне квантове число l вказує на розходження в енергії зв'язку електронів в межах одного енергетичного рівня. Електрони даного енергетичного рівня групуються в підрівні. Орбітальне квантове число ***l*** визначає форму електронних орбиталей атома (див. рис. 2.1), і приймає цілочислові значення від 0 до (***n-1)***: для ***n*** = 1; ***l***= 0; для ***n*** = 2; ***l*** = 0, 1; для ***n*** = 3; ***l*** = 0, 1, 2; для ***n*** = 4; ***l*** = 0, 1, 2, 3. Кількість підрівнів у кожному енергетичному рівні дорівнює його головному квантовому числу (табл. 2.1). Більше чотирьох підрівнів не заповнюється, тому що значення ***l*** = 0, 1, 2, 3 описують електрони в атомах усіх відомих елементів.

Кожне значення орбітального квантового числа позначають буквеними символами, що широко використуються в неорганічній хімії:

l	0	1	2	3	4	5	…
Символи	***s***	***p***	***d***	***f***	***g***	***h***	…

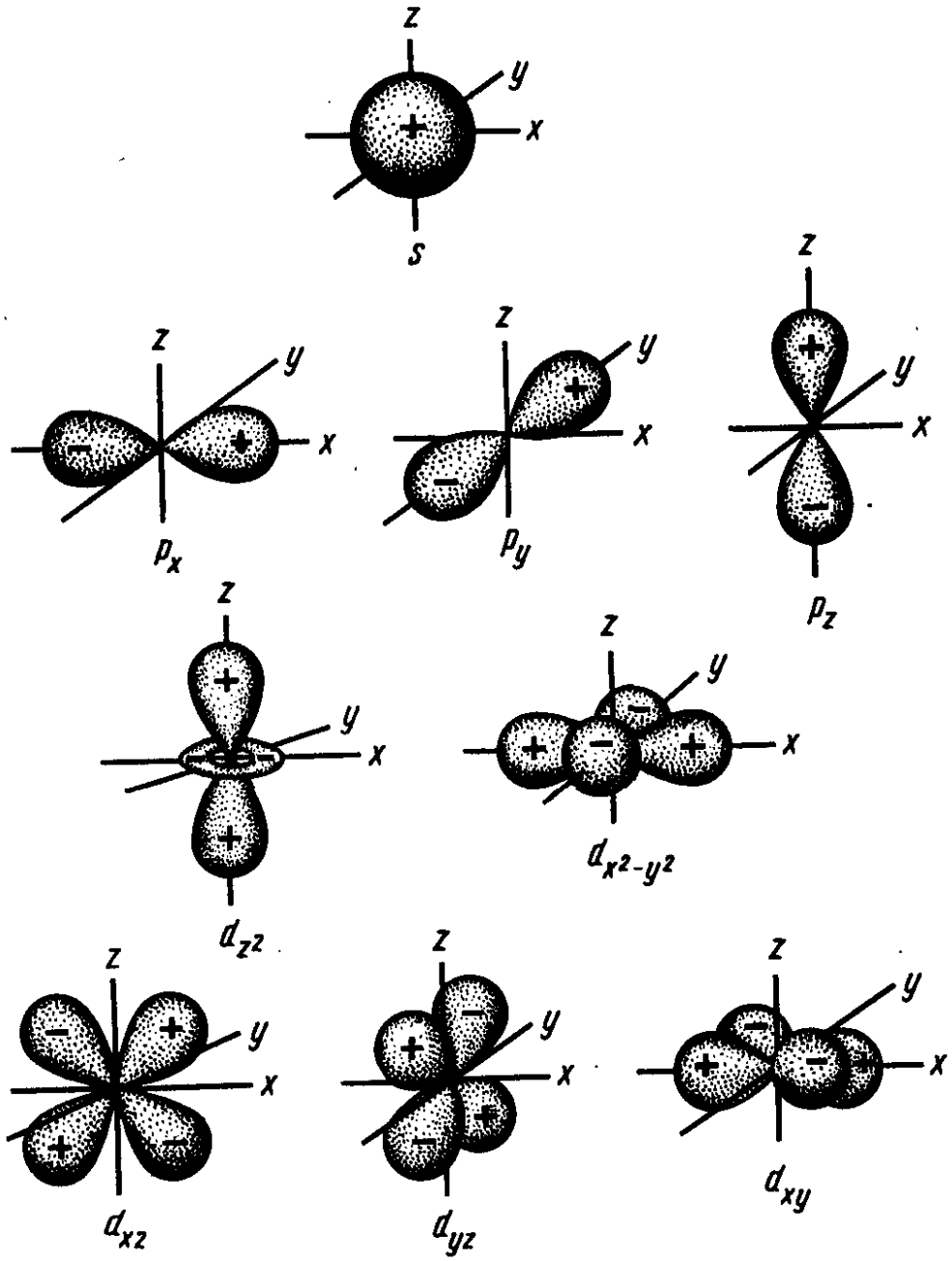


Рис. 2.1 Форми електронних *s*-, *p*- і *d-хмар* (орбіталей)

Магнітне квантове число m_l характеризує магнітний момент і просторове розташування електронних хмар (див. рис. 2.1). Число можливих значень магнітного квантового числа при заданому l дорівнює $(2l+1)$, при цьому m_l змінюється від $-l$ через 0 до $+l$ (див. табл. 2.1). Так, якщо $l=3$, тоді m_l має 7 значень ($2\cdot3+1=7$): -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3. При цьому кожному значенню m_l відповідає одна АО. Отже, можна говорити, що в межах даного енергетичного рівня може існувати одна *s*-, три *p*-, п'ять *d*- і сім *f*-АО.

***Спінове квантове* число m_s** характеризує рух електрона навколо своєї осі. Воно має лише два значення: +½ та –½ .

Атомні орбіталі прийнято позначати за допомогою двох квантових чисел ***n*** та ***l***. Наприклад, 3*s*-АО (***n*** = 3, ***l*** = 0); 2*p*-АО (***n*** = 2, ***l*** = 1); 4*d*–АО (***n*** = 4, ***l*** = 2).

Для умовного позначення кожної АО незалежно від її просторової конфігурації застосовують символи квадрата □ , кола ○ або горизонтального штриха — , які називаються ***квантовими*** або ***електронними комірками***. Електрони у цих комірках позначають стрілками ↑↓ .

Розподіл електронів у атомах елементів по АО визначається принципом Паулі, принципом найменшої енергії і правилом Хунда.

Паулі Вольфганг (25.04.1900-15.12.1958) – швейцарський фізик-теоретик. Працював у багатьох навчальних закладах Західної Європи та Прінстоні (США). Зробив суттєвий внесок у сучасну фізику, особливо у галузь квантової механіки. Його огляд загальної теорії відносності дотепер залишається класичним. У 1925 р. сформулював один з найважливіших квантово-механічних принципів. Разом з П. Іордоном та В.Гейзенбергом брав активну участь у розробці релятивіської квантової теорії поля. У 1930 р. розглядаючи β-розклад, запропонував гіпотезу про існування нейтрино, що експериментально було доведено лише у 1954 р. Багато праць Паулі належать до мезонної теорії ядерних сил, важливих питань сучасної теоретичної фізики. У 1945 р. отримав Нобелевську премію.

1. Принцип Паулі: в атомі не може бути двох або більшої кількості електронів, що мають однаковий набір чотирьох квантових чисел.

Якщо АО характеризується трьома квантовими числами: ***n, l,*** m_l, то в ній можуть знаходитися не більш двох електронів із протилежними спінами ↑↓. За принципом Паулі, максимальне число електронів на рівні $N = 2n^2$ (див. табл. 2.1).

2. Принцип найменшої енергії: послідовність розташування електронів по АО у незбудженому атомі повинна відповідати найбільшому зв'язку їх з ядром, тобто електрон повинний мати найменшу енергію.

Відповідно до цього правила, електрони заповнюють рівні та підрівні в наступній послідовності (шкала енергій):

$$1s^2 \to 2s^2 \to 2p^6 \to 3s^2 \to 3p^6 \to 4s^2 \to 3d^{10} \to 4p^6 \to 5s^2 \to 4d^{10} \to 5p^6 \to$$

$$\to 6s^2 \to 5d^1 \to 4f^{14} \to 5d^{2\text{-}10} \to 6p^6 \to 7s^2 \to 6d^1 \to 5f^{14} \to 6d^{2\text{-}10} \to 7p^6$$

де *s, p, d, f* − енергетичні підрівні, цифри перед літерами позначають енергетичний рівень, в якому знаходяться дані електрони, а верхній індекс праворуч показує число електронів на даному підрівні. Як випливає зі шкали енергій, спочатку заповнюється 4*s*-підрівень, потім 3d, 4p і 5*s*-підрівень, а потім 4d. Така послідовність заповнення рівнів і підрівнів обумовлена принципом найменшої енергії і ***правилом Клечковського: енергія електрона в основному стані визначається значеннями головного квантового числа n і орбітального l, тому спочатку заповнюються ті підрівні, для яких сума значень (n+l) є меншою; якщо суми значень (n+l) мають одне значення, тоді спочатку йде заповнення підрівня з меншим значенням n.***

Таблиця 2.1

Значення квантових чисел та максимальна кількість електронів на квантових рівнях і підрівнях*

Квантовий				Число підрівнів та рівнів	Магнитне квантове число m_l	Число квантових станів (орбіталей) у підрівні $(2l+1)$	Макси-мальне число електронів у підрівні $2(2l+1)$	Максимальне число електронів у рівні $2n^2$
Рівень		Підрівень						
Пзначки	головне квантове число (**n**)	Позначки	Орбітальне квантове число (**l**)					
K	1	*s*	0	1	0	1	$1s^2$	2
L	2	*s*	0	2	0	1	$2s^2$	8
		p	1		-1; 0; +1	3	$2p^6$	(2+6)
M	3	*s*	0	3	0	1	$3s^2$	18
		p	1		-1; 0; +1	3	$3p^6$	(2+6+10)
		d	2		-2; -1; 0; +1;	5	$3d^{10}$	
N	4*	*s*	0	4	0	1	$4s^2$	32
		p	1		-1; 0; +1	3	$4p^6$	(2+6+10+14)
		d	2		-2;-1; 0; +1; +2	5	$4d^{10}$	
		f	3		-3;-2;-1; 0;+1;+2;+3	7	$4f^{14}$	

*Електронні рівні з *n* = 5, 6, 7 розшаровуються також на чотирьох підрівнях (*s, p, d, f*) і мають максимальну ємність, яка дорівнює 32 електрони.

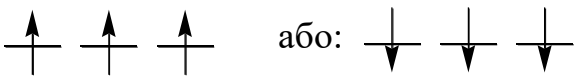
Клечковський Всеволод Маврикієвич (28.11.1890-2.05. 1972) – радянський агрохімік. Основний напрямок досліджень – застосування методу мічених атомів у агрохімії. Одним з перших використав радіоактивні ізотопи для дослідження живлення рослин. Також досліджував поведінку продуктів розкладу ділення важких ядер у ґрунтах. У 1951 р. зробив вагомий внесок у фізико-математичне обґрунтування явища періодичності. Зокрема запропонував (1951 р.) уявлення про (n + l)-областях електронних станів у атомах і сформулював (n + l)-правило формування електронних конфігурацій атомів.

Звідси випливає, що після 3*p*-підрівня (***n+l*** = 3+1 = 4) заповнюється 4*s*-підрівень (***n+l*** = 4+0 = 4), потім 3*d*-підрівень (***n+l*** = 3+2 = 5), 4p-підрівень (***n+l*** = 4+1 = 5) і 5*s*-підрівень (***n+l*** = 5+0 = 5).

3. Правило Хунда: орбіталі в межах даного підрівня заповнюються спочатку по одному електрону, тобто кожний електрон розташовується в окремій квантовій комірці у вигляді неспареного електрона. Інакше при даному значенні ***l електрони розташовуються так, щоб сумарне спіновое число цих електронів ($\sum m_s$) було максимальне***. Сумарний спін спарених електронів дорівнює нулю. Наприклад, якщо три *p*-орбиталі (p_x, p_y, p_z) треба заповнити трьома *p*-електронами, то вони повинні розподілятися по одному в кожну окрему комірку.

Гунд (Хунд) Фрідріх (4.02.1896-31.03.1997) – німецький фізик-теоретик. Найважливіші наукові праці присвячені квантовій механіці, спектроскопії, магнетизму, квантовій хімії та історії хімії. У 1927 р. Гунд сформулював емпіричні правила заповнення атомних орбіталей електронами. У 1931 р. запропонував уявлення про π- й σ-електрони та π- й σ-зв'язки у молекулах. Приймав участь у розробці основного метода квантової хімії – метода молекулярних орбіталей.

Схематично розподіл електронів по квантових комірках буде таким:



Будова електронних оболонок атомів тісно пов’язана з періодичною системою елементів Д.І. Менделєєва. Номер періоду дорівнює кількості енергетичні рівнів (електронна оболонка атомів елементів 2-го періоду має два енергетичні рівні, 3-го періоду – три, 4-го – чотири і т.д.). Усього існує 7 енергетичних рівнів і відповідно 7 періодів. Довжина періодів визначається максимальною ємністю рівнів: 2, 8, 18, 32 електрона. У 1-ому періоді − 2

елементи, у 2-ому і 3-ому − по 8 елементів, у 4-ому і 5-ому − по 18 елементів, у 6-ому − по 32 елементи, 7-й період незакінченний.

Залежно від того, на який енергетичний підрівень в атомі надходить останній електрон, елементи поділяються на ***родини*** *s*-, *p*-, *d*- і *f*- елементів. При цьому *s-елементи* складають I і II головні підгрупи періодичної системи (а також H і He); *p-елементи* складають III, IV, V, VI, VII і VIII головні підгрупи періодичної системи; *d-елементи* складають побічні підгрупи періодичної системи.

У *s*- і *p-елементів* ***валентні електрони*** знаходяться на зовнішньому енергетичному рівні, у *d-елементів* – на *s-підрівні* зовнішнього енергетичного рівня й передзовнішнього незавершеного *d*-підрівня; *f-елементи* виділені окремо в періодичній системі.

На підставі розглянутих положень можна представити розподіл електронів за рівнями і підрівнями в атомах будь-яких елементів. Цей розподіл електронів у атомі записується у вигляді ***електронних формул***. Щоб скласти електронну формулу атома будь-якого елемента, необхідно знати номер даного елемента в періодичній системі та вказані вище положення. Наприклад, електронна формула Фосфору буде складатися в такій послідовності: Фосфор знаходиться у третьому періоді, порядковий номер 15, отже, 15 електронів будуть розташовуватися на трьох енергетичних рівнях ($_{15}$P $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$) .

Електронна формула даного елемента повторює електронні конфігурації попередніх елементів. Тому електронні формули атомів подають у скороченому вигляді, вказуючи у квадратних дужках символ хімічного елемента попереднього благородного газу. Наприклад, електронна формула атома Фосфору буде мати вигляд: $_{15}$P [Ne] $3s^2 3p^3$, а атома Мангану − $_{25}$Mn [Ar] $3d^5 4s^2$.

Властивості елементів тісно пов’язані з будовою їхніх атомів. Періодична повторюваність властивостей елементів обумовлена періодичним повторенням подібних електронних угрупувань атомів. Наприклад, всі атоми елементів I головної підгрупи H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr мають на зовнішньому енергетичному рівні по одному *s-електрону*; всі атоми елементів II головної підгрупи Be, Mg,

Ca, Sr, Ba, Ra мають два *s-електрони* (це *s-елементи*); атоми елементів III головної підгрупи B, Al, Ga, In, Tl − два *s-електрони* та один *p-електрон*; атоми елементів IV головної підгрупи C, Si, Ge, Sn, Pb – два *s-електрони* і два *p-електрони* (тобто зовнішній енергетичний рівень атомів IV головної підгрупи має однакову електронну конфігурацію s^2p^2). Конфігурація зовнішнього енергетичного рівня атомів елементів V головної підгрупи − s^2p^3, VI головної підгрупи − s^2p^4, VII головної підгрупи – s^2p^5, VIII головної підгрупи – s^2p^6. Відповідно, елементи III-VIII головних підгруп називаються *p*-элементами і належать до *p*-електронної родини. Елементи побічних підгруп належать до *d-електронної* родини. Елементи, що розташовані за Лантаном (лантаноїди) та за Актинієм (актиноїди) належать до *f-електронної* родини.

2.3 Енергія іонізації, спорідненість до електрону, електронегативність

Хімічна природа елемента обумовлюється здатність його атома втрачати й приєднувати електрони. Ця здатність може бути кількісно оцінена енергією іонізації атома та його спорідненістю до електрона.

Енергією іонізації називають кількість енергії, яка необхідна для відриву електрона від незбудженого атома. ***Спорідненістю до електрона*** називають енергетичний ефект процесу приєднання електрона до нейтрального атома з перетворенням його на негативно заряджений іон. Енергія іонізації служить мірою металічних і, певною мірою, відновних властивостей елементів. Енергія спорідненості до електрона є мірою неметалічних і частково окисних властивостей елементів. Найбільш повну характеристику металічних і неметалічних властивостей елементів дає величина, яку називають електронегативністю (ЕН). Вона ж визначає здатність атома даного елемента до відтягування на себе електронної густини в порівнянні з іншими елементами сполуки. Відповідно до визначення Р. Маллікена, ***електронегативність*** атома може бути виражена як арифметична напівсума його енергії іонізації та спорідненості до електрона. Що більше цей розмір, то більшою мірою елемент виявляє неметалічні властивості (див. додаток, табл. 3). Існує біля 20 шкал електронегативності, для розрахунків яких використовуються різні властивості

речовин. Значення електронегативності відрізняються, однак розташування елементів досить подібне. Згідно зі шкалою Полінга найбільшу електронегативність має F (4,0), найменшу – Cs, Fr (0,7). Значення електронегативності металів ≈ 1,8 і менше.

Полінг Лайнус Карл (28.02.1901-19.08.1994) – американський фізик, хімік, суспільний діяч. Основні праці присвячені дослідженню будови молекул і природи хімічного зв'язку, методам квантової механіки. Головне наукове досягнення – вчення про хімічний зв’язок (кінець 20-х – початок 30-х рр.) У 1928 р. висунув теорію резонансу, або гібридизації, хімічного зв'язку в ароматичних сполуках. Ця концепція була корисною для подальшого прогнозування властивостей ароматичних сполук. Розрахував величини іонних радіусів і склав їх таблиці. Сформулював деякі загальні правила іонних кристалічних структур. Дав квантово-механічне пояснення гомополярного зв’язку, пояснив спрямованість валентностей Присвятив ряд праць біохімії, імунохімії, дослідженню виникнення хвороб на молекулярному рівні.

У 1942 р. Полінг з колегами отримав перші штучні антитіла і змінив хімічні структури деяких білків. У 1952 р. було опубліковано наукове обґрунтування молекулярної структури білка. Саме ним була запропонована спіральна структура білка. У 1954 р. отримав Нобелевську премію «за вивчення природи хімічного зв'язку та її застосування до пояснення будови складних молекул». У 1963 р. отримав Нобелевську премію миру.

Ступінь окиснення елемента визначається як число електронів, що переходить до більш електронегативного атома під час його з’єднання з атомами інших єлементів.

У межах головних підгруп зверху вниз енергія іонізації, енергія спорідненості до електрона та ЕН зменшуються, отже, у головних підгрупах зверху вниз збільшуються металічні властивості елементів, основні властивості гідроксидів і відновні властивості відповідних сполук.

У періодах зліва направо енергія іонізації, енергія спорідненості до електрона та ЕН збільшуються. Отже у періодах зліва направо відбувається поступове зменшення металічних і наростання неметалічних властивостей.

Номер групи, в якій знаходиться елемент, дорівнює вищому ступеню окиснення його атома. Такий ступінь окиснення можуть виявляти не всі елементи даної групи (Оксиген, Флюор). Для деяких елементів (Купрум, Аргентум і Аурум) відомі сполуки, де вони виявляють ступінь окиснення більший, ніж номер групи. Для неметалів нижчий ступінь окиснення відповідає

числу електронів, що атому необхідно приєднати для утворення стійкої восьмиелектронної конфігурації. Так, для *p*-елементів VII, VI, V та IV – груп вона дорівнює відповідно –1, –2, –3, –4.

Форма і властивості сполук, утворених даним елементом, визначає ступінь окиснення його атомів. Так, наприклад, формули гафнієвої H_2HfO_3 і резерфордієвої H_2RfO_3 кислот будуть аналогічні до формули карбонатної кислоти H_2CO_3. Властивості оксидів і гідроксидів залежать від ступеня окиснення елементів, які їх утворюють. Якщо даний елемент виявляє перемінний ступінь окиснення та утворює декілька оксидів і гідроксидів, то зі збільшенням ступеня окиснення властивості останніх змінюються від основних через амфотерні до кислотних.

2.4 Хімічний зв'язок

Хімічний зв'язок – це сукупність усіх сил, що утримують атоми в молекулі та молекули між собою. Хімічний зв'язок має електричне походження. У його утворені беруть участь переважно зовнішні електрони атомів. Між електронами і ядрами атомів виникають електростатичні сили притяжіння, які утримують атоми або іони один біля одного у вигляді достатньо стабільного агрегату атомів або іонів.

Валентні електрони перебувають на різних енергетичних рівнях та підрівнях, мають різні квантові характеристики. Через це хімічний зв'язок для всіх речовин неоднаковий. Зазвичай виділяють три типи хімічного зв'язку: ковалентний, іонний і металічний. Зв'язок, що виникає між атомами хімічних елементів, які входять до складу однієї і тієї ж молекули, називають *внутрішньомолекулярним*.

Крім того, існує зв'язок і між молекулами. Такий зв'язок називають *міжмолекулярним*. До такого зв'язку належить водневий зв'язок.

2.4.1 Ковалентний зв'язок

Ковалентний зв'язок – це хімічний зв'язок, що виникає внаслідок утворення неспареними електронами реагуючих атомів спільної пари електронів. При цьому утворюється стійка електронна структура – ns^2np^6 або ns^2.

Концепція теорії утворення зв'язку а таким механізмом вперше була запропонована Гілбертом Льюїсом у 1916 році.

Льюіс Гілберт Ньютон (1875-1946) – американський фізик-хімік, член національної АН США; основні праці присвячені хімічній термодинаміці та теорії будови речовини; один з засновників теорії ковалентного зв'язку; автор сучасної теорії кислот та основ.

Розглянемо утворення молекул H_2, Cl_2 та H_2O, виходячи цієї теорії. Електронна конфігурація атома гідрогену має наступний вигляд:

$_1H\ 1s^1$

Зв'язок утворюється між двома атомами з антипаралельними спінами:

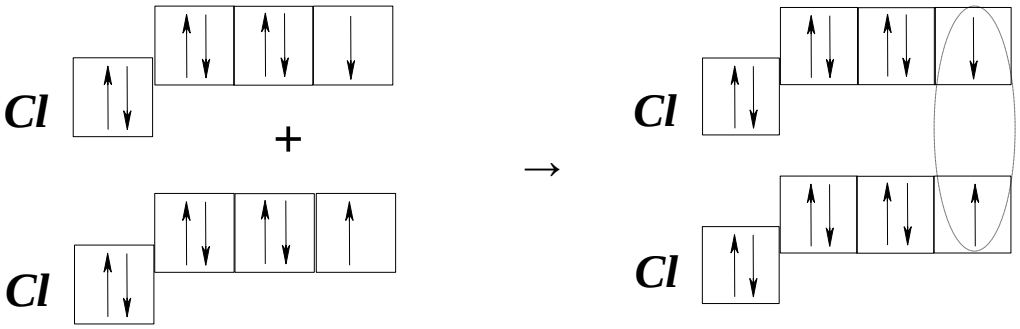
спільна пара $\vec{e}$

Льюїс запропонував позначати валентні електрони крапками навколо символу елемента, тому утворення молекули H_2 можна зобразити наступним чином:

$$H\bullet + \bullet H \rightarrow H\overset{\bullet}{\underset{\bullet}{:}}H$$

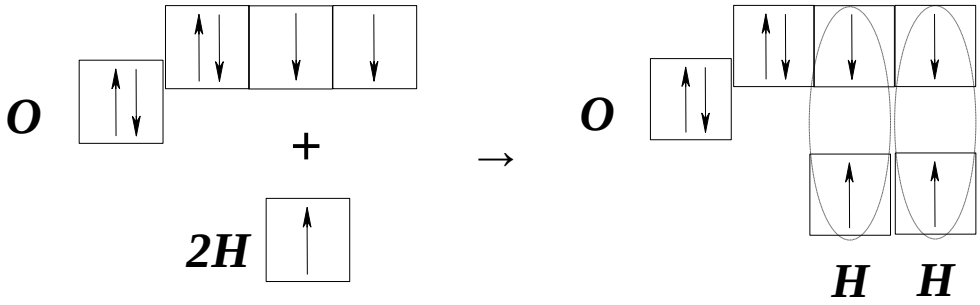
Розглянемо утворення молекули Cl_2:

$_{17}Cl\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

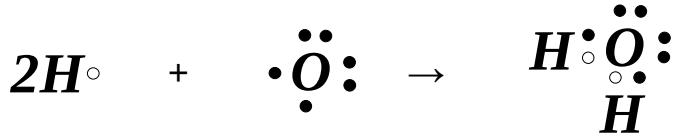


за методом Льюїса:

Утворення молекули H_2O можна зобразити наступним чином:

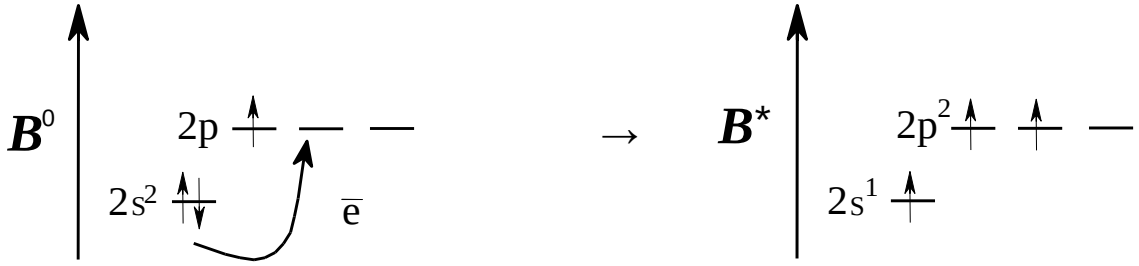


або за методом Льюїса:



У наведених прикладах утворення зв'язку відбувалося за рахунок вже наявних неспарених електронів. Атоми деяких елементів перед утворенням хімічних зв'язків здатні переходити у збуджений стан, який має назву ***валентного стану***, зі збільшенням числа неспарених електронів. Збуджений стан експериментально спостерігати неможливо. Цей стан є гіпотетичним.

Наприклад, Бор (***B***) в основному стані ($2s^2 2p^1$) має один непарний електрон та неподілену пару електронів. Однак відомо, що ***B*** утворює численні сполуки, в яких існує три звичайних ковалентних зв'язки (***BCl_3, BH_3*** та інші). Припускають, що перед утворенням хімічного зв'язку атоми ***B*** переходять зі звичайного (або основного) стану B^0 у збуджений (B^*) з переходом одного електрону з 2s-АО на 2p-АО:



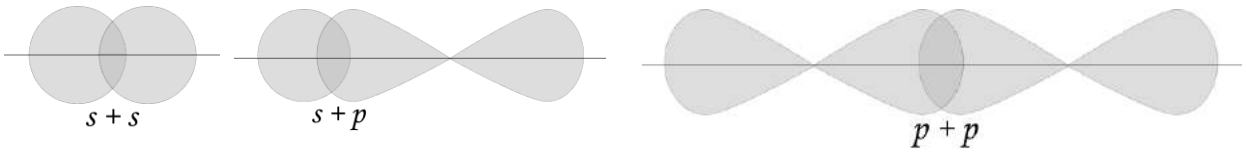
У збудженому стані атом ***B*** має вже три неспарені електрони (вони мають назву ***валентних електронів***) і може утворювати три ковалентних зв'язки за обмінним механізмом. Валентність ***B*** дорівнює трьом. Квантово-механічні розрахунки показують, що енергія, необхідна для переходу атома Бору в збуджений стан, з надлишком компенсується енергією, звільненою при утворені трьох зв'язків.

Під ***валентністю*** хімічного елемента розуміють здатність його вільних атомів утворювати певне число ковалентних хімічних зв'язків. Якщо в атомі є ***n*** неспарених електронів і ***m*** неподілених електронних пар, то цей атом може утворювати (***n+m***) ковалентних зв'язків з іншими атомами. Валентність такого атома буде дорівнювати (***n+m***).

Подальший розвиток теорія утворення ковалентного зв'язку набула у роботах Л. Полінга, В. Гейтлера та Ф. Лондона, які розробили метод валентних зв'язків. За цим методом молекулу необхідно розглядати як сукупність окремих атомів, поєднаних електронними парами, утворених за рахунок неспарених електронів реагуючих атомів.

Ковалентний зв'язок може утворюватися за рахунок перекривання електронних хмар різних типів. Існує декілька способів перекривання цих хмар.

Пряме перекривання відбувається, коли перекривання електронних хмар лежить на прямій, що сполучає ядра атомів.

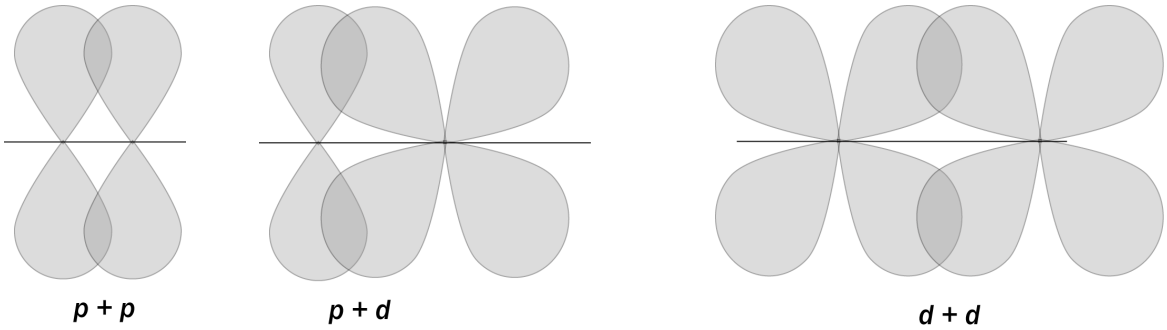


$\sigma_{s\text{-}s}$-зв'язок $\sigma_{s\text{-}p}$-зв'язок $\sigma_{p\text{-}p}$-зв'язок

Рис.2.2 Механізми утворення σ-зв'язку

Як видно з рисунків, область перекривання електронних хмар лежить на прямій, що сполучає ядра атомів. Такий зв'язок називають ***σ-зв'язком***. В залежності від перекритих хмар можуть утворитися $\sigma_{s\text{-}s}$-, $\sigma_{s\text{-}p}$- $\sigma_{p\text{-}p}$-зв'язки.

Бокове перекривання. Зв'язок виникає за рахунок перекривання хмар, що лежать у площинах по різні боки відносно лінії, що з'єднує центри атомів, як показано на рис. 2.3.



$\pi_{p\text{-}p}$- зв'язок $\pi_{p\text{-}d}$-зв'язок $\pi_{d\text{-}d}$-зв'язок

Рис. 2.3 Механізми утворення π-зв'язку

У залежності від типу хмар, що перекриваються можуть утворитися $\pi_{p\text{-}p}$-, $\pi_{p\text{-}d}$-, $\pi_{d\text{-}d}$-зв'язки.

σ- та π-зв'язок мають певний напрямок, який виникає за рахунок прагнення атомів до максимально ефективного перекриття електронних хмар. Таким чином, ковалентний зв'язок має ***спрямованість***. У атома є певна кількість неспарених електронів, тому він може утворювати певну кількість ковалентних зв'язків. А значить, ковалентний має ***насиченість***.

Дуже часто утворення зв'язків відбувається за рахунок перекривання електронних хмар різних енергетичних станів. Незважаючи на відмінність форм вихідних хмар, утворені зв'язки рівноцінні та симетрично розташовані. Теоретичне обґрунтування цього було запропоновано Слейтером та Поліном і вони запропонували термін: "гібридизація".

Гібридизація атомних орбіталей та електронних хмар умовне припущення вирівнювання атомних орбіталей за енергією, а електронних хмар за формою при утворенні ковалентних зв'язків. Слід зазначити, що фізично процесу гібридизації орбіталей не існує. Ця теорія являє собою зручну модель для наочного опису молекул.

Загалом можлива гібридизація s-орбіталі з однією (***sp***), двома (***sp²***), трьома p-орбіталями (***sp³***), також гібридизація може відбуватися за участю d-орбіталей. У кожному випадку гібридні орбіталі мають спрямованість, що дає

змогу утворювати молекули з визначеними кутами між зв'язками або валентними кутами. Найважливіші типи гібридизації та форми відповідних молекул наведені нижче:

гібридизація	*форма молекули*	*валентний кут*	*приклад молекули*
sp	лінійна	180º	***$BeCl_2$, HCN***
sp^2	трикутна	120º	***BCl_3***
sp^3	тетраедрична	109,5º	***CH_4, NH_4^+***
sp^2d	квадратна	90º	***$[PtCl_4]2^-$***
sp^3d^2	октаедрична	90º	***$Cr(CO)_6$***

Якщо на валентних підрівнях атома частина орбіталей заповнена повністю, то ці атомні орбіталі також беруть участь у гібридизації.

Таким чином гібридизуються валентні атоми Оксигену, у молекулі H_2O, будова якої була розглянута раніше. Атом Оксигену знаходиться у стані sp^3-гібридизації.

Гібридні електронні орбіталі неподілених електронних пар не беруть участі в утворенні хімічного зв'язку. Експериментально було встановлено, що кут між зв'язками в молекулі ***H_2O*** дорівнює 104,5º, тобто доволі близький к тетраедричному куту. Цей факт ще раз доводить наявність sp^3-гібридизації.

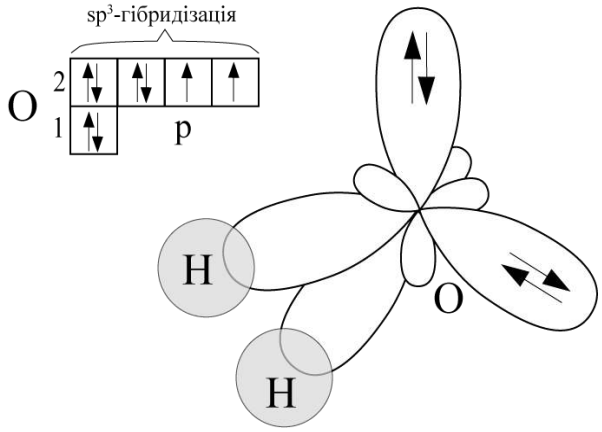
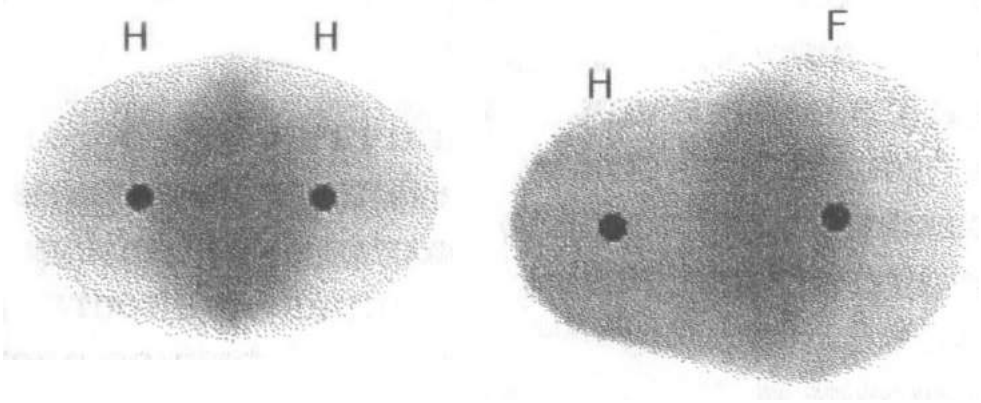


Рис. 2.4 Модель молекули води

Залежно від значення електронегативності реагуючих атомів розрізняють ковалентний неполярний та ковалентний полярний зв'язок. Неполярний ковалентний зв'язок характеризується тим, що електронегативність атомів, що утворюють зв'язок, однакова. Електрони, які беруть учать в утворені зв'язку однаковою мірою делокалізовані (розташовані) між атомами. Такий зв'язок утворюється у гомоядерних двоатомних молекулах, наприклад, ***H_2, Cl_2, N_2*** тощо

(рис. 2.5, а). Ковалентний полярний зв’язок (рис. 2.5, б) утворюється між атомами з різною електронегативністю, наприклад, ***HF***, ***NH_3***, ***CF_4*** тощо.



а ***б***

Рис. 2.5 Приклади ковалентного зв’язку:
а) ковалентний неполярний зв’язок у молекулі H_2;
б) ковалентний полярний зв’язок у молекулі HF.

Електрони, що утворюють зв’язок, зміщені до більш електронегативного атома. В результаті цього виникає певний надлишковий від’ємний заряд, а на іншому атомі відповідно додатній заряд. При цьому центр позитивних та негативних зарядів не збігається, й утворюється так званий диполь.

2.4.2 Донорно-акцепторний зв’язок

Цей механізм зв’язку можна розглядати як різновид ковалентного полярного зв’язку. При цьому спільна пара електронів належить одному з атомів (*донор*), а інший атом надає вакантні орбіталі (*акцептор*). Розглянемо цей механізм зв’язку на прикладі утворення катіона амонію ***NH_4^+***.

Вихідна молекула ***NH_3*** має наступну електронну будову. Три пари електронів утворюють зв’язки ***N – H***, а четверта пара електронів є неподіленою. Вона може утворювати зв’язок з іоном гідрогену ***H^+***, утворюючи при цьому катіон амонію:

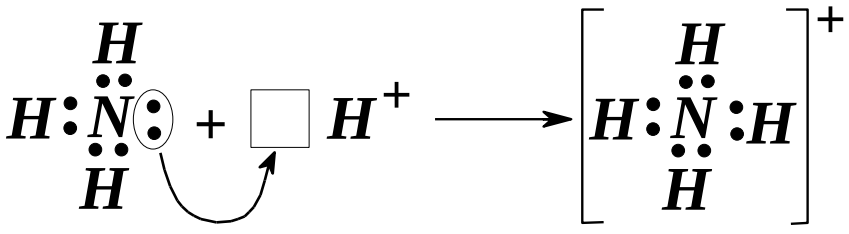


Рис 2.6 Схема утворення катіону амонію

Таким чином, Нітроген в іоні амонію утворює чотири ковалентних зв’язки, тобто є чотиривалентним. Необхідно також зазначити, що в іоні амонію усі чотири зв’язки є рівноцінними – електронна густина рівномірно розподілена між ними.

Речовини, в яких наявний ковалентний зв’язок, поділяють на дві групи: молекулярні та немолекулярні. Кристали твердих молекулярних речовин складаються зі слабо пов’язаних між собою силами міжмолекулярної взаємодії молекулами. Такі кристали не мають високої міцності й твердості, наприклад лід або цукор. На відміну від молекулярних, немолекулярні речовини з ковалентним зв’язком утворюють дуже міцні кристали, наприклад, кристал алмазу, силіцій карбіду, кварцу.

2.4.3 Іонний зв’язок

Іонний зв’язок можна розглядати як граничний випадок ковалентного зв’язку між атомами, які різко відрізняються за електронегативністю (ΔЕН≥1,8). Цей зв’язок виникає під впливом сил електростатичного тяжіння між іонами, які утворюються внаслідок переходу електронів від елемента з меншою електронегативністю до елемента з більшою електронегативністю. Частіше за все іонний зв’язок утворюється між s-елементами I групи і p-елементами VII групи. Розглянемо утворення цього зв'язку на прикладі взаємодії Калію та Хлору. Запишемо електроні конфігурації цих атомів:

$$_{19}K\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 - \vec{e} \rightarrow {}_{19}K^+\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^0$$

$$_{17}Cl\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5 + \vec{e} \rightarrow {}_{17}Cl^-\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$$

Під впливом електронегативності атома Хлору валентні електрони Калію з s-підрівня переходять на p-підрівень Хлору.

Іони з протилежними зарядами притягуються один до одного, утворюючи молекулу ***KCl***. На рис. 2.7 наведено схему утворення іонів Калію та Хлору з відповідних атомів та утворення молекули ***KCl***.

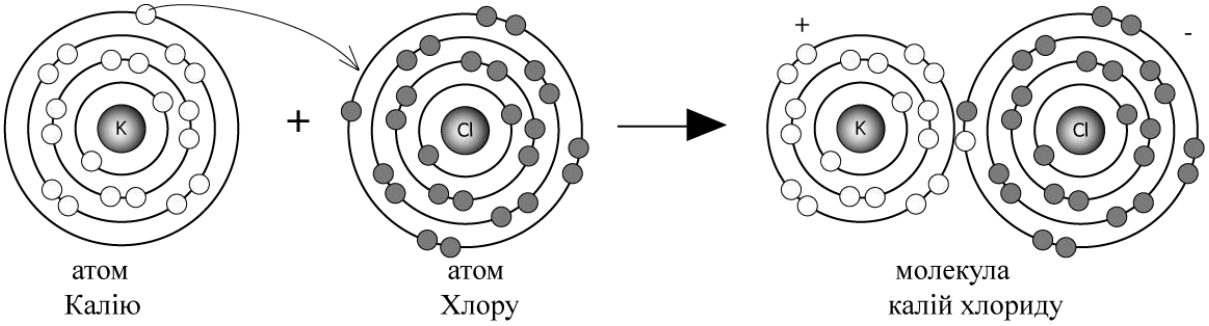


Рис. 2.7. Схема утворення молекули калій хлориду

Два протилежно заряджені іони можуть з'єднуватися між собою у будь-якому напрямку, тому говорять, що іонний зв'язок не спрямованим. Іншою властивістю іонного зв'язку є не насиченість, тобто сполучення іонів не призводить до повної нейтралізації зарядів.

У наслідок ненасиченості зв'язку в кристалічному стані іон одного знаку оточений певною кількістю іонів протилежного знаку. Схематично це показано на рис. 2.8.

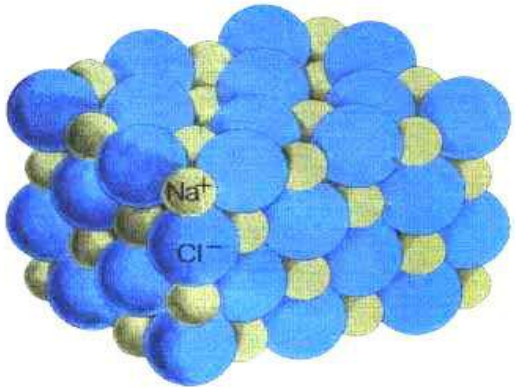


Рис. 2.8 Кристалічна будова молекули NaCl

Такі сполуки складаються з іонних кристалів, що у свою чергу складаються з різнойменних іонів, поєднаних іонним зв'язком. За фізичними властивостями іонні сполуки – тверді, крихкі речовини з високими температурами плавлення та кипіння. У розтопленому стані вони являють собою іонні рідини (іонні розплави), що складаються з катіонів та аніонів, поєднаних також іонним зв'язком. Такі іони більш рухливі, ніж у кристалах. Тому розплави іонних сполук проводять електричний струм. У газоподібному стані при високих температурах більшість з іонних речовин складається з іонних молекул, що зазвичай збігається з формульною одиницею твердої речовини.

2.4.4. Металічний зв'язок

Поняття металічного зв'язку застосовують лише для металів та їх сплавів у твердому стані.

За звичайних умов метали є кристалічними речовинами (крім ртуті). На відміну від решти речовин, метали мають високу електропровідність і теплопровідність. З першої характерної властивості витікає, що певна частина електронів може вільно рухатися у загальному об’ємі металу. З другої властивості випливає, що атоми не пов’язані між собою локалізованими двохелектронними зв’язками. Кількість валентних електронів у атомах металів недостатня для утворення подібних зв’язків.

У кристалах металів у вузлах кристалічної решітки перебувають атоми металу, які втратили свої валентні електрони. Ці електрони перебувають у просторі між вузлами та вільно рухаються у різних напрямках. Такі електрони називаються електронним газом, оскільки вони належать і водночас не належать до кожного атома металу.

Таким чином, на відміну від ковалентних та іонних сполук у металах невелика кількість електронів одночасно пов’язує велику кількість атомних ядер, а самі електрони можуть пересуватися у металі. Тобто у металах наявний сильно делокалізований хімічний зв’язок.

Металічний кристал складається з атомних остовів, що залишаються після узагальнення валентних електронів та електронної хмари узагальнених електронів.

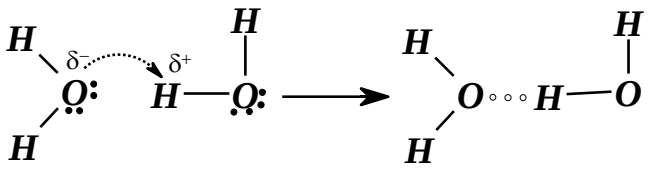
Під час плавлення металічні кристали перетворюються в металічні рідини. Тип хімічного зв'язку при цьому не змінюється.

Металічний зв’язок не має спрямованості та насиченості.

2.4.5. Водневий зв’язок

Водневий зв’язок відносять до міжмолекулярного типу. Такий зв’язок утворюється за рахунок часткового акцептування неподіленої пари електронів атома не пов’язаним з ним хімічним зв’язком атомами Гідрогену. Водневий зв’язок утворюється при наявності у молекулі сильного полярного зв’язку H – E та наявності елемента E з великим електровід’ємним частковим зарядом і неподіленою парою електронів.

Наприклад, відомо, що за рахунок великої різниці у значеннях електронегативності Гідрогену та Оксигену (відповідно 2,1 та 3,5), у атома Гідрогену утворюється частковий додатній заряд ($q_ч = 0{,}33$ е), а в атома Оксигену частковий від'ємний ($q_ч = -0{,}66$ е). Також атом Оксигену має дві неподілені пари електронів на sp^3-гібридних орбіталях. Атом Гідрогену однієї молекули води притягується до атома Оксигену іншої молекули і, крім того, напівпорожня 1s-атомна орбіталі Гідрогену частково акцептує пару електронів Оксигену. У результаті цих взаємодій між молекулами утворюється водневий зв'язок. Схематично це може бути представлено наступним чином:



◦◦◦ - водневий зв'язок

Рис. 2.9 Схема утворення водневого зв'язку в молекулі води

Водневий зв'язок існує не лише між молекулами води, він може утворюватися і між молекулами гідроген фториду, твердого або рідкого аміаку, етилового спирту тощо.

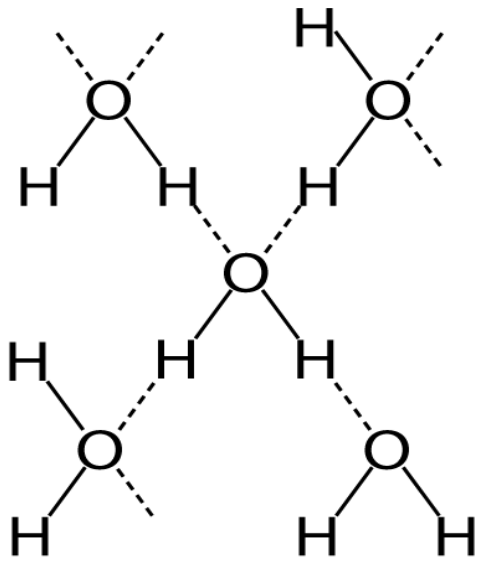


Рис. 2.10 Структура речовини з водневим зв'язком.

Молярна енергія водневого зв'язку зазвичай знаходиться у межах від 5 до 50 кДж/моль. У твердій воді (тобто у кристалах льоду) усі атоми Гідрогену пов'язані водневими зв'язками з атомами Оксигену, при цьому кожен атом Оксигену утворює по два водневі зв'язки (використовуючи обидві неподілені пари електронів).

Така структура робить лід більш "пухким" порівняно з рідкою водою, де частина водневих зв'язків є розірвана і молекули мають можливість більш щільно "пакуватися". Ця особливість структури льоду пояснює, чому, на

відміну від більшості інших речовин, вода у твердому стані має меншу густину, ніж у рідкому.

Приклад 1. Скільки протонів і нейтронів містять ядра ізотопів Титану $^{44}_{22}\text{Ti}$ і $^{45}_{22}\text{Ti}$? Складіть електронну формулу атома Титану, підкресліть валентні електрони. Розподіліть електрони зовнішніх рівнів цього атома по квантових комірках. Складіть електронну формулу Титану у збудженому стані. До якої електронної родини відноситься цей елемент?

Розв'язок. Порядковий номер елемента у Періодичній системі збігається з розміром заряду ядра, тобто ніжній лівий індекс символу елемента вказує на кількість протонів у ядрі. Отже, у ядрах ізотопів Титану є по 22 протони. Число нейтронів дорівнює різниці між масовим числом (верхній лівий індекс символу) і порядковим номером елемента. Отже, у ядрах ізотопу $^{44}_{22}\text{Ti}$ знаходиться 22 нейтронів (44 – 22 = 22), а $^{45}_{22}\text{Ti}$ – 23 нейтронів (45 - 22 = 23).

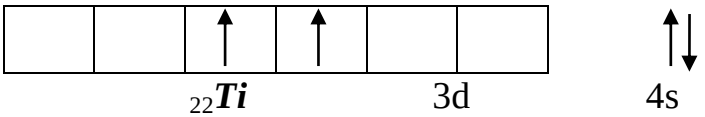
Електронні формули відображають розподіл електронів у атомі по енергетичних рівнях і підрівнях. При цьому необхідно враховувати, що електрон займає той енергетичний підрівень, на якому він буде мати найменшу енергію. Якщо число електронів у атомі елемента дорівнює заряду ядра, тобто його порядковому номеру в таблиці Д.І. Менделєєва, то для елемента №22 – Титана електронна формула, відповідно до шкали енергій, буде мати вигляд:

$$_{22}\boldsymbol{Ti}\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^2,$$

або в порядку збільшення квантового числа *n*:

$$_{22}\boldsymbol{Ti}\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^2 4s^2.$$

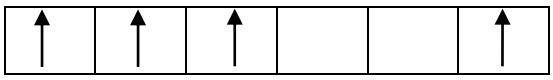
Розташування електронів на зовнішніх енергетичних рівнях по квантових комірках можна уявити так:



Електронна формула Титану у збудженому стані має вигляд:

$$_{22}\boldsymbol{Ti}\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^1$$

або за допомогою електронних комірок:



$_{22}$***Ti*** 3d 4s

Атом Титану відноситься до родини *d*-елементів тому, що останній електрон у цьому атомі займає 3d-АО.

Приклад 2. Виходячи з положення Калію, Рубідію, Кальцію, Брому, Селену та Нітрогену в періодичній системі, складіть формули таких сполук: калій броміду, рубідій селеніду, кальцій нітриду.

Розв'язок. Перераховані речовини являють собою сполуки типових металів (***K***, ***Rb***, ***Ca***) з типовими неметалами (***Br***, ***Se***, ***N***), у яких останні виявляють найнижчий ступінь окиснення. ***K*** та ***Rb*** − елементи першої групи головної підгрупи, тому, у сполуках вони виявляють ступінь окиснення "+1". ***Ca*** − елемент другої групи, головної підгрупи, виявляє ступінь окиснення "+2".

Найнижчий ступінь окиснення визначається тим умовним зарядом, що набуває атом, приєднуючи кількість електронів, необхідну для утворення стійкої восьмиелектронної оболонки. ***Br, Se, N*** знаходяться відповідно в VII, VI і V головних підгрупах і мають структуру зовнішнього енергетичного рівня $4s^24p^5$; $4s^24p^4$; $2s^22p^3$. Тому, нижчі ступені окиснення цих елементів будуть рівні: "−1" (***Br***), "−2" (***Se***), "−3" (***N***).

Виходячи з положення, що молекули електронейтральні (тобто сума позитивних і негативних зарядів дорівнює нулю), складаємо відповідні формули: калій бромід ***KBr***; рубідій селенід Rb_2Se; кальцій нитрид Ca_3N_2.

Приклад 3. В якому періоді та в якій підгрупі знаходяться елементи, атоми яких мають таку будову зовнішнього і передзовнішнього електронних шарів: а) $2s^22p^63s^23p^2$; б) $3s^23p^63d^54s^1$? До якої електронної родини належать ці елементи? Який їх вищий ступінь окиснення? Складіть формули оксидів, що відповідають вищим ступеням окиснення цих елементів.

Розв'язок. Кількість енергетичних рівнів у атомі дорівнює номеру періоду, в якому знаходиться даний елемент.

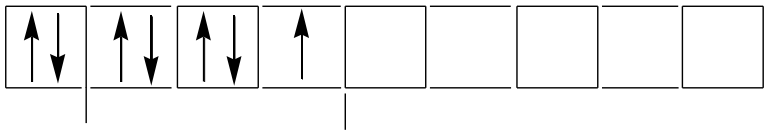
а) електрони атома розташовані на трьох енергетичних рівнях, отже, цей елемент знаходиться в третьому періоді. Загальна кількість *s*- і *p*-електронів

останнього електронного прошарку дорівнює чотирьом, виходить елемент розташований у IV групі, головної підгрупи. У 3-ому періоді, IV головній підгрупі знаходиться ***Si***. У нього останній електрон розташований на *p*-підрівні, отже, елемент належить до *p*-електронної родини. Віддавши чотири електрони з зовнішнього енергетичного рівня, атом Силіцію перетворюється на іон зі ступенем окиснення “+4”. Формула оксиду: ***SiO_2***.

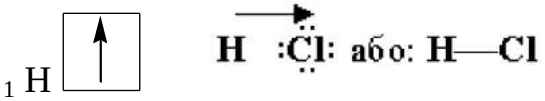
б) електрони атома розташовані на чотирьох енергетичних рівнях, отже, даний елемент знаходиться в 4-ому періоді. Загальне число *s-електронів* зовнішнього рівня і незавершеного *d*-підрівня дорівнює шість, отже, елемент розташований у VI групі, побічній підгрупі. У 4-му періоді, VI побічній підгрупі знаходиться ***Cr***. Останній електрон займає *d*-підрівень, ***Cr*** − *d-елемент*. Вищий ступінь окиснення “+6”. Формула оксиду, що відповідає цьому ступеню окиснення: ***CrO_3***.

Приклад 4. Складіть електронну схему будови молекули ***HCl***. Як змінюється полярність зв’язку в ряду молекул ***HCl***, ***HBr***, ***HI***?

Розв’язок. В електронних схемах електрони на зовнішньому енергетичному рівні позначають точками, розташованими навколо хімічного символу атома. Узагальнені для двох атомів електрони показують точками, розташованими між їхніми хімічними символами:



$_{17}$Cl $3s^2$ $3p^5$ $3d^0$



$_{1}$H

$1s^1$

У ряді молекул ***HCl***, ***HBr***, ***HI*** полярність зв’язку буде зменшуватися. Це зумовлено зменшенням різниці електронегативності атомів при переході від ***HCl*** до ***HBr*** і ***HI*** (див. додаток, табл. 3):

$_{\Delta}EH_{HCl} = 3,0 – 2,1 = 0,9$; $_{\Delta}EH_{HBr} = 2,8 – 2,1 = 0,7$; $_{\Delta}EH_{HI} = 2,6 – 2,1 = 0,5$.

Завдання для самоконтролю

***До уваги*!** Завдання №41-80 мають однаковий текст, відмінність полягає в тому, що в кожному завданні пропонується зазначити характери-тику атомів ізотопів різноманітних елементів.

№41-60. Скільки протонів і нейтронів містять ядра ізотопів (див. табл. 2.2). Складіть електронну формулу даного атома, підкресліть валентні електрони. Розподіліть електрони цього атома по квантових комірках. Складіть електронну формулу цього атома у збудженому стані. До якої електронної родини належить цей елемент?

Таблиця 2.2

№ завдання	Ізотопи	№ завдання	Ізотопи
41	$^{23}_{11}Na$ і $^{24}_{11}Na$	**51**	$^{95}_{44}Ru$ і $^{106}_{44}Ru$
42	$^{18}_{9}F$ і $^{19}_{9}F$	**52**	$^{256}_{101}Md$ і $^{259}_{101}Md$
43	$^{54}_{25}Mn$ і $^{55}_{25}Mn$	**53**	$^{120}_{53}I$ і $^{127}_{53}I$
44	$^{147}_{61}Pr$ і $^{151}_{61}Pr$	**54**	$^{85}_{39}Y$ і $^{86}_{39}Y$
45	$^{82}_{38}Sr$ і $^{87}_{38}Sr$	**55**	$^{243}_{97}Bk$ і $^{248}_{97}Bk$
46	$^{30}_{15}P$ і $^{32}_{15}P$	**56**	$^{195}_{81}Tl$ і $^{198}_{81}Tl$
47	$^{62}_{30}Zn$ і $^{70}_{30}Zn$	**57**	$^{181}_{75}Re$ і $^{187}_{75}Re$
48	$^{152}_{66}Dy$ і $^{155}_{66}Dy$	**58**	$^{233}_{92}U$ і $^{236}_{92}U$
49	$^{218}_{87}Fr$ і $^{223}_{87}Fr$	**59**	$^{210}_{86}Rn$ і $^{211}_{86}Rn$
50	$^{71}_{33}As$ і $^{75}_{33}As$	**60**	$^{194}_{80}Hg$ і $^{197}_{80}Hg$

61. Наведіть по два приклади елементів, що відносяться до *s*-, *p*- і *d*-електронних родин. Відповідь мотивуйте будовою зовнішніх і передзовнішніх (*d*-елементи) рівнів атомів.

62. Зовнішні рівні атомів мають вид: $3s^2$; $5s^25p^1$; $4s^24p^5$; $2s^22p^6$. В яких періодах і підгрупах знаходяться ці елементи? До яких електронних родин вони належать?

63. Виходячи з закономірностей періодичної системи, дайте мотивовану відповідь на питання: чому реакція металів ***Sr***, ***Ba***, ***Ra*** з водою протікає більш енергійно, чим та ж реакція з ***Mg*** та ***Ca***?

64. Дайте сучасне формулювання періодичного закону Д. І. Менделєєва. Який найнижчий і найвищий ступінь окиснення виявляють ***I***, ***As***, ***C***, ***S***? Чому? Складіть формули сполук даних елементів, які відповідають цим ступеням окиснення.

65. Який нижчий ступінь окиснення виявляють Фосфор, Силіцій, Оксиген і Флюор? Чому? До якої електронної родини належать ці елементи? Складіть формули водневих сполук цих елементів. Назвіть кожну з цих сполук.

66. Який з елементів – Титан чи Германій – сильніше виявляє металічні властивості? Відповідь мотивуйте будовою атомів Титану і Германію. Який з цих елементів утворює газоподібну сполуку з Гідрогеном?

67. Зовнішні рівні атомів мають вигляд: $2s^2 2p^2$; $4s^2 4p^1$; $5s^2 5p^6 6s^2$. У яких періодах і в яких підгрупах розташовані ці елементи? До яких електронних родин вони належать?

68. Що таке енергія іонізації атома? Як змінюється відновна та окисна здатність елементів у ряду ***N, P, As, Sb, Bi***? Відповідь мотивуйте будовою атомів даних елементів.

69. Що таке електронегативність? Як змінюються неметалічні властивості в рядах елементів ***C, Si, Ge, Sn, Pb і C, N, O, F***? Чому?

70. Виходячи з закономірностей періодичної системи, дайте мотивовані відповіді на питання: яка з двох кислот є більш сильною: H_2SO_3 або H_2SeO_3, H_3AsO_4 або H_2SeO_4, ***HF*** або ***HCl***?

71. Виходячи з закономірностей періодичної системи, дайте мотивовану відповідь на питання: чому кислоти HNO_3 і H_3AsO_4 мають достатньо сильну окисну властивість, у той час як у кислоти H_3PO_4 вона практично відсутня?

72. Відносна електронегативність (ЕН) атомів ***Na***, ***Mg***, ***Al***, ***Si*** і ***P*** складає, відповідно 0,9; 1,2; 1,5; 1,8 і 2,1, а атомів ***P***, ***As*** і ***Sb*** – відповідно 2,1; 2,0 і 1,8. Чому ця властивість елементів (ЕН) змінюється саме в такому напрямі?

73. Зовнішні рівні атомів мають вигляд: $4s^2$, $3d^{10}4s^24p^2$, $4d^55s^2$, $4f^96s^2$. В яких періодах і підгрупах знаходяться ці елементи? До яких електронних родин вони належать?

74. Визначте тип хімічного зв'язку в молекулах ***NaCl***, ***HCl***, ***Cl_2***. Для двох останніх наведіть схему перекривання електронних хмар.

75. Що таке спрямованість ковалентного зв'язку? Дайте пояснення, чому молекула ***BF_3*** має симетричну трикутну форму.

76. Що таке σ- і π-зв'язки? Розберіть, скільки σ- та π-зв'язків у молекулі азоту. Наведіть схему перекривання електронних хмар у цій молекулі.

77. Який хімічний зв'язок називають координаційним або донорно-акцепторним? Розберіть будову комплексного іона ***$[NH_4]^+$***. Визначте донор та акцептор. Як метод ВЗ пояснює тетраедричну будову цього іона?

78. Які кристалічні структури називають іонними, атомними, молекулярними і металічними? Кристали яких речовин – діаманту, натрій хлориду, карбон(IV) оксиду, цинку – мають зазначені структури?

79. Яку валентність, обумовлену неспареними електронами, може проявити Фосфор у нормальному та збудженому станах?

80. Що таке спін-валентність? Поясніть з позицій методу ВЗ, чому Хлор має перемінну валентність, а Флюор – постійну.

Питання для самоконтролю

1. Сучасне формулювання періодичного закону Д.І. Менделєєва.
2. Графічний вираз періодичного закону хімічних елементів.
3. Яка структура періодичної системи? Чим відрізняються довгоперіодні та короткоперіодні варіанти.
4. З чого складається атом хімічного елемента?
5. Як, користуючись періодичною системою, визначити кількість протонів, електронів і нейтронів, у складі атомів?
6. Що визначає атомна маса елемента, чому в періодичній системі наведені дрібні значення атомної маси?
7. Яку природу має електрон?

8. Що таке атомна орбіталь?

9. Якими квантовими числами можна охарактеризувати стан електрона у атомі?

10. Яке квантове число визначає розмір атомної орбіталі?

11. Яке квантове число характеризує форму орбіталі? Які існують форми атомної орбіталі?

12. Що характеризує спінове квантове число, яких значеннь воно може набувати?

13. Як розподіляються електрони в атомах елементів по атомних орбіталях згідно з принципом Паулі та принципу найменшої енергії?

14. Як формулюється правило Хунда?

15.Що таке електронна формула та принципи її складання.

16. Дати визначення енергії іонізації та спорідненості до електрона.

17. За яким принципом розподіляються елементи на метали та неметали.

18. Як змінюються енергія іонізації та спорідненість до електрону атомів елементів у межах періоду та групи?

19. Що таке хімічний зв'язок та умови його утворення?

20. Чим відрізняються ковалентний полярний і неполярний зв'язки?

21. Наведіть схему утворення молекули N_2 за методом Льюіса.

22. Що таке валентні електрони та валентність?

23. Опишіть механізми утворення σ-, π-, δ- зв'язку.

24. Роз'ясніть поняття гібридизації атомних орбіталей. Наведіть приклади.

25. Поясніть утворення іону BCl_4^- за донорно-акцепторним механізмом.

26. Як встановити який тип хімічного зв'язку (ковалентний або іонний), що виникає між атомами у молекулі?

27. Наведіть приклади речовин з кристалічною та молекулярною решітками.

28. Які особливості кристалічної решітки металів визначають їх фізичні особливості?

29. Розгляньте на прикладі молекули HF схему утворення водневого зв'язку.

30. Чому у твердому стані вода має меншу густину, ніж у рідкому стані?

Тема № 3 Основні класи неорганічних сполук. Класифікація, номенклатура та графічні формули

Усі хімічні елементи умовно можна поділити на метали та неметали. До неметалів відносяться усі благородні гази, галогени, халькогени (крім Полонію), а також Нітроген, Фосфор, Арсен, Карбон, Силіцій, Бор та Гідроген. Інші елементи умовно можна віднести до металів. Ця умовність полягає у тому, що сполуки металів (наприклад оксиди) можуть мати як основні, так і кислотні, і амфотерні властивості в залежності від ступеня окиснення металу в будь-якої сполуці. Разом з тим усі неметали, незалежно від їх ступеня окиснення, утворюють, кислотні або несолетворні оксиди.

3.1 Класифікація простих речовин

Прості речовини, утворені металами та неметалами, мають найчастіше такі самі назви, що і відповідні хімічні елементи, наприклад калій, кадмій, алюміній, аргон.

Таблиця 3.1

Назви найбільш поширених елементів і простих речовин, що не збігаються

Символ елемента	Назви елементів	Назви простих речовин
Ag	Аргентум	Срібло
As	Арсен	Миш’як
Au	Аурум	Золото
H	Гідроген	Водень
C	Карбон	Вуглець
Cu	Купрум	Мідь
Mn	Манган	Марганець
Hg	Меркурій	Ртуть
N	Нітроген	Азот
O	Оксиген	Кисень
Pb	Плюмбум	Свинець
Sn	Станум	Олово
Sb	Стибій	Сурма
S	Сульфур	Сірка
Fe	Ферум	Залізо
F	Флюор	Фтор

Складання назв однойменних одноатомних та багатоатомних катіонів й аніонів здійснюється за таким принципом: в одноатомних катіонів вказують ступінь окиснення, якщо їх у елемента декілька (наприклад, Cu^{2+} – катіон купруму(II), Fe^{3+} – катіон феруму(III) і т.д.). До латинських назв одноелементних аніонів додають закінчення – ***ид*** (***ід***): гідрид-іон, сульфід-іон, хлорид-іон. Деякі аніони зберігають свої традиційні назви: азид-іон, озонід-іон, надпероксид-іон, пероксид-іон, ціанід-іон, гідросульфід-іон, гідроксид-іон, гідропероксид-іон.

3.2 Класифікація складних речовин

Питання класифікації складних неорганічних речовин є дуже складним через різноманітність таких сполук. Існує два підходи до вирішення цього питання. Перший розглядає всі неорганічні речовини з точки зору кількості різних елементів, що входять до складу цих сполук. Згідно з цією класифікацією існують двоелементні (бінарні), триелементні та багатоелементні сполуки.

До найважливіших бінарних сполук можна віднести оксиди (сполуки елементів з Оксигеном), галогеніди (сполуки елементів з галогенами серед них можуть бути повні галогенангідриди), сульфіди (сполуки з Сульфуром), гідриди (сполуки з Гідрогеном), карбіди (сполуки з Карбоном), нітриди (сполуки з Нітрогеном), фосфіди (сполуки з Фосфором) тощо. Їх назви утворюються поєднанням латинської більш електронегативного елемента із закінченням ***-ид*** (***-ід***) та назви менш електронегативного елемента. Наприклад, $\boldsymbol{MgO}$ – магній оксид, $\boldsymbol{AlBr_3}$ – алюміній бромид, $\boldsymbol{K_2S}$ – калій сульфід, $\boldsymbol{NaH}$ – натрій гідрид, $\boldsymbol{CaC_2}$ – кальцій карбід, $\boldsymbol{Li_3N}$ – літій нітрид, $\boldsymbol{Ca_3P_2}$ – кальцій фосфід.

До триелементних сполук належать основи, більшість кислот, солей, а також неповні галогенангідриди. До багатоелементних сполук відносяться деякі кислоти, солі та комплексні сполуки, які в свою чергу можуть виявляти властивості основ, кислот і солей.

Друга класифікація неорганічних сполук виходить з хімічних властивостей речовин, виявлених в наслідок проходження реакцій за їх участю. Згідно з цією класифікацією, складні неорганічні речовини поділяють на оксиди, основи, амфотерні гідроксиди, кислоти, солі й галогенангідриди.

Слід зазначити, що обидві класифікації неорганічних сполук не є ідеальними і лише доповнюють одна одну. Наприклад, дві бінарні сполуки калій оксид та калій сульфід значною мірою відрізняються за своїми властивостями: за функціональними ознаками перша належить до оксидів, друга – до солей. Гідроксиди калію та хрому, до складу яких входить гідроксид-іони OH^-, також мають різні властивості. І все ж таки класифікація речовин дозволяє простежити закономірності у змінах їх властивостей, виявити взаємодію між ними, узагальнити знання, значно полегшуючи вивчення великого обсягу фактичного матеріалу. Знання хімічних властивостей дає можливість передбачити перебіг тієї чи іншої реакції між сполуками, які вступають у взаємодію.

Найважливішими бінарними сполуками елементів є їх сполуки з Оксигеном – ***оксиди***.

3.2.1 Оксиди

Бінарні сполуки елементів з Оксигеном, де Оксиген має ступінь окиснення "–2", називаються оксидами. Склад оксидів у загальному вигляді можна записати як: E_xO_y,

де Е – атоми елемента, якій утворює оксид;

О – атом Оксигену;

х, у – відповідно кількість атомів елемента і Оксигену.

Більшість елементів здатна безпосередньо з'єднуватися з Оксигеном, утворюючи оксиди. Деякі елементи у вигляді простих речовин такої здатності не мають. Це галогени, благородні гази та благородні метали (***Au***, ***Pt***). Оксиди цих елементів можна отримати лише за допомогою інших методів. Ще досі не отримані оксиди трьох елементів – ***He***, ***Ar*** і ***Kr***.

Класифікація оксидів

Усі оксиди можна поділити на дві неоднакові за кількістю групи. Перша – так званні несолетворні оксиди, які не виявляють ні кислотних, ні основних властивостей, тобто вони не утворюють солей. До них належить невелика кількість оксидів. Це ***N_2O, NO, CO, SiO, GeO, SO***. До другої групи належить переважна частина всіх інших оксидів. Це – солетвірні оксиди, які у свою чергу можна поділити на основні, кислотні та амфотерні.

Основні оксиди утворюють типові метали зі ступенем окиснення від "+1" до "+2", рідше "+3". Таку здатність мають насамперед елементи І-ої та ІІ-ої групи Періодичної системи (***Li_2O, Na_2O, CaO, SrO***), а також деякі елементи в їх нижчих ступенях окиснення (***Cu_2O, Ag_2O, CrO, MnO***) та інші. Вище згаданій групі відповідають їх гідратні форми, які можна віднести до основ. Наприлад, оксидам ***K_2O, BaO*** і ***FeO*** відповідають основи: ***KOH, $Ba(OH)_2$*** і ***$Fe(OH)_2$***.

Кислотні оксиди утворюють елементи-неметали, незалежно від ступеня їх окиснення (***Cl_2O, SiO_2***). Оксиди цієї ж групи утворюють також і елементи-метали, але ступінь їх окиснення повинен бути у межах від "+5" до "+8" (***V_2O_5, CrO_3, Mn_2O_7, OsO_4***). Властивості цієї групи оксидів мають гідратні форми, які слід віднести до класу кислот. Наприклад, оксидам ***Br_2O, CO_2, Mn_2O_7*** відповідають кислоти ***HBrO, H_2CO_3, $HMnO_4$***.

Амфотерні оксиди здатні утворювати елементи-метали, які у свою чергу належать до s-елементів, p-елементів, а також до деяких з d-елементів, ступінь окиснення яких повинен знаходитись у межах від "+2" до "+4". Цій групі оксидів відповідають гідратні форми, які мають назву амфотерних гідроксидів.

Номенклатура оксидів

При написанні формул складних речовин, у тому числі й оксидів, існує давня традиція розміщати спочатку елементи-метали, або катіони, а потім елементи-неметали, або аніони.

У формулах сполук, які складаються з атомів неметалів (до них можна віднести і кислотні оксиди), на першому місці завжди розташовують елемент, що розташований лівіше в умовному ряді елементів, побудований за

зростанням електронегативності. Тому оскільки атом Оксигену за своєю електронегативністю поступається лише атому Флору, стає зрозумілим, чому у формулах оксидів атом Оксигену завжди розташований у правій позиції.

Таблиця 3.2

Характер оксидів у залежності від твірного елемента

Характер елемента	Ступінь окиснення	Характер оксиду	Приклади
Неметал	+1, +2 +3...+7	Завжди кислотний	**Br_2O; Cl_2O_7; P_2O_5; SO_3**
Метал	+1	Основний	**Li_2O; Rb_2O; CaO; BaO;**
	+2	Основний	**MnO;**
		Амфотерний	**ZnO; PbO; BeO; SnO**
	+3	Основний	**Bi_2O_3**
		Амфотерний	**Al_2O_3; Cr_2O_3; Sb_2O_3;Fe_2O_3, Ga_2O_3**
	+4	Найчастіше амфотерний	**PbO_2; MnO_2; TiO_2; ZiO_2**
	+5	Амфотерний	**Ta_2O_5**
	+6	Кислотний	**CrO_3**
	+7	Кислотний	**Mn_2O_7**
	+8	Кислотний	**OsO_4**

Назва оксидів, згідно з ДСТУ 2439-94, складається з назви елементів і слова “оксид”. Якщо елемент утворює декілька оксидів, то ступінь окиснення елемента позначають у дужках римською цифрою (так звана номенклатура за Штоком, або сучасна номенклатура). При назві за систематичною номенклатурою використовують чисельні префікси, які показують кількість атомів Оксигену, що припадає на один атом іншого елемента. При цьому на перше місце ставлять слово оксид з відповідним числовим префіксом грецького походження, а на друге – назву відповідного елемента в родовому відмінку. Наприклад, ферум(II) оксид або монооксид феруму.

Cr_2O_3 – хром(III) оксид або триоксид дихрому

N_2O_5 – нітроген(V) оксид або пентаоксид динітрогену

P_4O_{10} – фосфор(V) оксид або декаоксид тетрафосфору

Якщо елемент має постійний ступінь окиснення у своїх сполуках і тому утворює лише один оксид, числовий префікс у назві оксиду не ставлять – берилій оксид, алюміній оксид і таке інше.

3.2.2 Гідроксиди

Гідратні форми основних, амфотерних та кислотних оксидів об'єднують під назвою ***гідроксидів***. Склад гідроксидів в загальному вигляді можна записати як

$$E_xO_y \cdot zH_2O,$$

де ***E*** – атоми елемента, який утворює оксид;

O – атоми Оксигену;

x, y, z – відповідно кількість атомів елементу, Оксигену та кількість молекул води у складі гідрату.

Гідроксиди, залежно від хімічної природи елемента, можуть мати основні, кислотні та амфотерні властивості.

Гідрати оксидів типових металів (s-елементи I-ої і II-ої групи Періодичної системи та ін.) відносяться до ***основ***. Гідрати кислотних оксидів належать до ***кислот***, а гідрати амфотерних оксидів –до ***амфотерних гідроксидів***. У такій послідовності та розглянемо ці три класи неорганічних сполук.

Основи

Основами можна назвати сполуки, які є акцепторами протонів і які утворюють у водних розчинах гідроксид-іони OH^- .

До складу основ може входити катіон металу, або катіон групи атомів: NH_4^+, TiO^{2+}, VO^{2+}, BiO^+, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, що відіграє роль іона металу та гідроксид-іони, кількість яких відповідає позитивному заряду катіона. Загальна формула основ $M(OH)_x$, де x – кількість гідроксид-іонів.

Приклади основ: $LiOH$, $Ba(OH)_2$, $V(OH)_3$, $Mn(OH)_4$. Кількість гідроксогруп у молекулах основи визначає їх кислотність. Так, $LiOH$ буде однокислотною основою, $Ba(OH)_2$ – двокислотною, а $Mn(OH)_4$ – чотирьох-кислотною основою.

За здатністю розчинятися у воді основи поділяються на розчинні, малорозчинні та нерозчинні. Основи, розчинні у воді, які поводять себе у розчинах як сильні електроліти, відносят до ***лугів***. Луги утворюють більшість s-елементів І-ої та ІІ-ої групи Періодичної системи (за винятком Гідрогену, Берилію та Магнію). Тому до лугів слід віднести такі сполуки: ***LiOH, NaOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$***. Важливо: мало розчинні у воді гідроксиди металів, такі як ***$Al(OH)_3$, $Ni(OH)_2$, $Cu(OH)_2$*** та інші не відносять до слабких основ. Це зумовлено тим, що їх водні розчини є дуже розведеними за рахунок дуже слабкої розчинності цих гідроксидів у воді.

Номенклатура основ

Назва основи, згідно з ДСТУ 2439-94, починається з назви елемента, що утворює гідроксид і слова “гідроксид”. Якщо метал утворює декілька основ, то після назви металу в дужках римською цифрою надається ступінь його окиснення. Використовують також метод числових префіксів, за допомогою яких грецькими числами вказують кількість гідроксогруп у складі основи, наприклад:

$Cr(OH)_2$ – хром(II) гідроксид або дигідроксид хрому

$Cr(OH)_3$ – хром(III) гідроксид або тригідроксид хрому

$Sn(OH)_4$ – станум(IV) гідроксид або тетрагідроксид стануму

Якщо елемент утворює один гідроксид, то ступінь окиснення або число гідроксогруп у цьому випадку не вказують. Наприклад ***NaOH*** – натрій гідроксид, ***$Ba(OH)_2$*** – барій гідроксид, ***$Al(OH)_3$*** – алюміній гідроксид.

Кислоти

Кислотами називають сполуки, які є донорами протонів і які утворюють у водних розчинах іони оксонію ***H_3O^+***. Таке визначення класу кислот відповідає протонній теорії кислот та основ.

До складу кислоти входять атом (або кілька атомів) ***Гідрогену*** та ***кислотний залишок***. Кислотним залишком називається атом або група атомів, що залишається після відщеплення від кислоти атома (атомів) Гідрогену у вигляді ***H^+***. Оскільки ***H^+*** є одновалентною частинкою, валентність кислотного

залишку буде дорівнювати таких часток, які утворюються при дисоціації кислоти. Наприклад, HSO_3^-, SO_3^{2-} − відповідно одновалентний і двовалентний залишок сульфітної кислоти. Ортофосфатна кислота утворює відповідно одно: $H_2PO_4^-$, двовалентні: HPO_4^{2-} і тривалентні залишки: PO_4^{3-}.

Класифікація кислот

Відповідно до кількості іонів гідрогену в молекулі кислоти, здатних до відщеплення і заміщення на атоми металу або металоподібні групи атомів, вирізняють одно-, двох-, трьох-, чотирьох-, п'яти- та шестиосновні кислоти. До одноосновних кислот належать: ***HCl***, ***HI***, ***HNO_2***, ***$HClO_2$***, ***$HMnO_4$***; до двоосновних: ***H_2CO_3***, ***H_2SO_3***, ***$H_2S_2O_7$***; до чотирьохосновних: ***H_4SiO_4***, ***$H_4P_2O_7$***; до п'ятиосновних і шестиосновних відповідно ***H_5IO_6*** та ***H_6TeO_6***. У деяких кислотах кількість атомів Гідрогену не відповідає їх основності. Наприклад, ***H_3PO_3*** – двоосновна, ***H_3PO_2*** та ***CH_3COOH*** – одноосновні кислоти. Згідно з основністю формули фосфорвмісних кислот зображують таким чином: ***$H_2[HPO_3]$*** та ***$H[H_2PO_2]$***.

За хімічним складом і властивостями розрізняють безоксигенові, звичайні оксигенвмісні, полі-, тіо- та пероксокислоти. До безоксигенових кислот належать: ***HCl, HI, H_2Te, HN_3*** та ін. Звичайні оксигенвмісні кислоти є гідратами кислотних оксидів. Деякі кислоти, такі як ***H_3PO_2, H_2SO_2, $HBrO_3$,*** не мають відповідних кислотних оксидів.

Утворення звичайних оксигенвмісних кислот можна представити як продукт приєднання однієї або кількох молекул води до молекули кислотного оксиду. При цьому утворюються кислоти різної основності:

$$\begin{array}{llll} Cl_2O & SO_2 & P_2O_5 & TeO_3 \\ + & + & + & + \\ H_2O & H_2O & H_2O & 3H_2O \\ \hline HClO & H_2SO_3 & H_3PO_4 & H_6TeO_6 \end{array}$$

Відомо багато оксигенвмісних кислот, у молекулах яких міститься не один, а кілька кислотних залишків. Такі кислоти мають назву *ізополікислоти.*

Ізополікислоти розглядають як продукт взаємодії однієї або більшої кількості молекул води з кількома молекулами кислотного оксиду або оксигенвмісної кислоти з відповідним кислотним оксидом, наприклад:

$$2H_2O + 2P_2O_5 \rightarrow H_4P_4O_{12}$$

$$H_4P_2O_7 + P_2O_5 \rightarrow H_4P_4O_{12}$$

Номенклатура кислот

Сучасна або міжнародна назва кислот походить від назв кислотних залишків, у яких ступінь окиснення елемента визначають за назвою суфіксів та префіксів, з додаванням закінчення "***-на***" та слова "кислота". Утворення назв кислотних залишків згідно до ДСТУ 2439-94 наведено в табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Назви кислотних залишків та кислот за міжнародною номенклатурою

Ступінь окиснення	Структура назви кислотного залишку	Іон	Назва кислотного залишку	Назва кислоти
+7	пер+[К]+ат	$\mathbf{MnO_4^{1-}}$	перманганат	перманганатна кислота
Найвищий, крім +7	[К]+ат гідроген+[К]+ат	$\mathbf{ClO_3^{1-}}$ $\mathbf{HSO_4^{1-}}$	хлорат гідрогенсульфат	хлоратна кислота гідрогенсульфатна кислота
Найближчий до вищого	[К]+іт(ит) дигідроген + +[К]+іт	$\mathbf{ClO_2^{1-}}$ $\mathbf{H_2SbO_3^{-1}}$	хлорит дигідрогенортостибіт	хлоритна кислота гідрогенортостибітна кислота
+1	гіпо + [К]+іт(ит)	$\mathbf{BrO^{1-}}$	гіпобромі т	гіпобромітна кислота
–1; –2;	[К]+ід(ид) гідроген+[К]+ід	$\mathbf{Br^{1-}}$ $\mathbf{HS^{1-}}$	бромід гідрогенсульфід	бромідна кислота гідрогенсульфідна кислота

[К] - корінь латинської назви елемента, який утворює кислоту.

Для того, щоб вказати кількість атомів елемента, який утворює кислоту, використовують префікси: **ди-, три-, тетра-** число атомів елементів, що утворює кислоту. Наприклад, $\mathbf{H_2S_2O_7}$ − **ди**сульфатна кислота.

Також за допомогою префіксів вказують вміст води у складі кислоти:

Мета − (оксид + H_2O) вказує найменше число атомів Оксигену в молекулі кислоти. Наприклад, HPO_3 − **мета**фосфатна кислота.

Орто − (метакислота + H_2O) найбільше число атомів Оксигену. Наприклад, H_3PO_4 − **орто**фосфатна кислота.

За ***традиційною*** номенклатурою назви кислот утворюються від назв неметалу з додаванням відповідного закінчення табл. 3.4. У назві кислот за традиційною номенклатурою використовують застарілі назви елементів ***S*** – сірка, ***N*** – азот, ***C*** – вуглець.

Таблиця 3.4

Традиційні назви гідроксидів

Структура назви	Інформація	Приклад
Корінь	Назва елементу, який утворює кислоту	H_2CO_3 – **вугіль**на кислота
Суфікс	Вказує на ступінь окиснення елемента, який утворює кислоту	
	Суфіксу **- и(і)ст** − у назві кислоти немає. **Ступінь окиснення** елемента, який утворює кислоту, **найвищий**, найчастіше дорівнює номеру групи.	HNO_3 − азотна кислота, H_2SO_4 − сірчана кислота
	Суфікс **-и(і)ст**. **Ступінь окиснення** елемента, який утворює кислоту **найближчий** до вищого.	HNO_2 − азотиста кислота; H_2SO_3 − сірчиста кислота
	Коли елемент утворює більше двох кислот, у яких різні ступені окиснення, то суфікси від до вищого ступеню окиснення змінюється так: **Ступінь окиснення** елемента, який утворює кислоту, **найвищий** **Ступінь окиснення** елемента, який утворює кислоту, **менший ніж найвищий** **Ступінь окиснення** елемента, який утворює кислоту, **ще менший** **Ступінь окиснення** елементу, який утворює кислоту, **дорівнює 1**	$HClO_4$ − хлор**на** кислота $HClO_3$ − хлорн**уват**а кислота $HClO_2$ − хлор**ист**а кислота $HClO$ − хлор**нуватист**а кислота
Закінчення	**-а, - на, - ова**	

Крім наведених вище назв оксигенвмісних кислот, використовують також так звану ***систематичну*** номенклатуру. Згідно цієї номенклатури спочатку записується слово “гідроген”, а потім грецьким числівником вказують число атомів Оксигену в складі молекули кислоти, потім називають кислотоутворювальний атом з додаванням суфіксу **-ат**. Після цього у дужках римською цифрою вказують його ступінь окиснення. Наприклад:

H_2CO_3 – гідроген триоксокарбонат(IV);

HClO – гідроген оксохлорат(I);

HNO_3 – гідроген триоксонітрат(V);

H_3PO_4 – гідроген тетраоксофосфат(V);

Приклади назв кислот за різними номенклатурами наведено в табл 3.5.

Таблиця 3.5

Кислота	Міжнародна	Традиційна	Систематична
H_2SO_4	сульфатна кислота	сірчана кислота	гідроген тетраоксосулфат(VI)
H_2SO_3	сульфитна кислота	сірчиста кислота	гідроген триоксосульфат(IV)
$HClO_4$	перхлоратна кислота	хлорна кислота	гідроген тетраоксохлорат(VII)
$HClO_2$	хлоритна кислота	хлориста кислота	гідроген диоксохлорат(III)
$HMnO_4$	перманганатна кислота	манганова кислота	гідроген тетраоксоманганат(VII)

Тривіальна номенклатура – це номенклатура, яка склалася історично. Ряд хімічних речовин отримав назви на честь рослин, тварин міст, видатних вчених. Наприклад, ***HCl*** – соляна кислота, ***HF*** – плавикова кислота, ***HCN*** – синильна кислота. Однак з відкриттям десятків тисяч нових сполук тривіальна номенклатура втратила свою актуальність, тому її використання дуже обмежене.

Амфотерні гідроксиди

Амфотерними гідроксидами називають сполуки, які є одночасно і донорами й акцепторами протонів, і тому у водних розчинах вони можуть утворювати іони оксонію H_3O^+ і гідроксид-іони OH^-.

Амфотерні гідроксиди мають той самий склад, що і звичайні гідроксиди, але відрізняються від останніх можливістю виявляти як кислотні, так і основні властивості. Амфотерні гідроксиди, як і звичайні гідроксиди, класифікують за кислотністю. Існують двокислотні гідроксиди: $Be(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Sn(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, а також трикислотні: $Al(OH)_3$, $Ga(OH)_3$, $Au(OH)_3$, $Cr(OH)_3$ та чотири кислотні: $Ti(OH)_4$, $Sn(OH)_4$, $Pb(OH)_4$ тощо.

Амфотерні гідрооксиди на відміну від основ і кислот мають водночас основні та кислотні властивості, наприклад, свіжо осадженні гідроксиди добре розчиняються як в типових кислотах так і в лугах.

3.2.3.Солі

До солей можна віднести сполуки, які у водних розчинах утворюють катіони металів або катіони груп атомів і аніони кислотних залишків. До груп атомів можуть належати такі:

NH_4^+, $N_2H_5^+$, $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, NR_4^+, $AsR_4,^+$

де: $R - CH_3$, C_2H_5, C_6H_5 тощо.

Класифікація солей

За складом та хімічними властивостями солі поділяють на ***середні, кислі, основні, подвійні та змішані.***

У молекулах середніх солей не можуть бути присутні іони OH^- у складі катіонів та іони H^+ у складі аніонів, наприклад: K_2SO_4, $ZnCl_2$, $Ba_3(PO_4)_2$. Кислі солі характеризуються тим, що в складі аніонів присутні іони H^+: $NaHSO_3$, $NH_4H_2AsO_4$, $Mg(HCO_3)_2$, а основні солі – тим, що в складі катіонів є іони OH^-: $CuOHNO_3$, $[Cr(OH)_2]_2S$, $CaOHBr$. Не існує солей, у складі яких одночасно були б присутні іони OH^- та H^+. Молекули подвійних солей утворені двома різними катіонами та одним аніоном. У складі молекул змішаних солей присутні один катіон та два різні аніони, наприклад: $CaClClO$, $BaClF$, $SnClF$.

Графічні формули солей

Слід зазначити, що поняття “графічні формули сполук” не є ідентичним до поняття “структурні формули сполук”. Останні дійсно вказують на

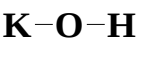
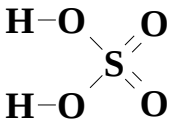
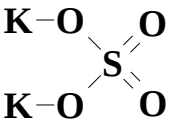
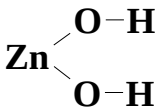
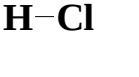
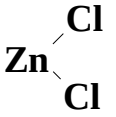
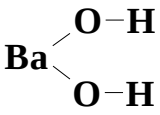
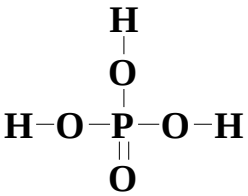
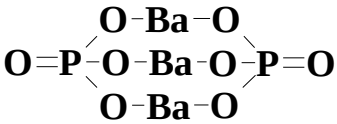
структуру тієї або іншої хімічної частинки на відміну від графічних формул. Гарфічна формула – запис, за допомогою якого можна показати послідовність з'єднання атомів з урахуванням їх валентності.

Графічне зображення середніх солей передбачає знання емпіричних і графічних формул основ і кислот, які відповідають складу тієї або іншої середньої солі. Приклади:

емпіричні формули:

основи	кислоти	солі
KOH	H_2SO_4	K_2SO_4
$Zn(OH)_2$	HCl	$ZnCl_2$
$Ba(OH)_2$	H_3PO_4	$Ba_3(PO_4)_2$

графічні формули:

основи	кислоти	солі
		
		
		

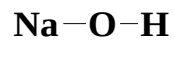
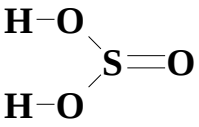
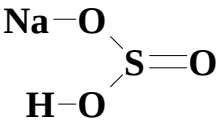
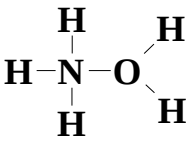
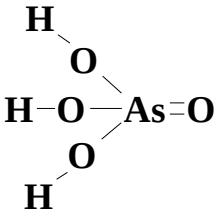
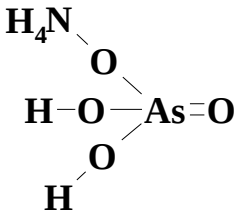
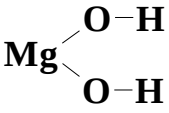
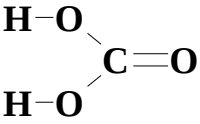
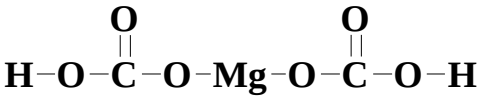
Як бачимо, в молекулах середніх солей гідроксид-іони основ повністю заміщуються кислотними залишками, при цьому в складі останніх відсутні іони H^+.

У графічних формулах кислих солей навпаки потрібно вказувати іони H^+ у складі кислотних залишків. Приклади:

емпіричні формули:

основи	кислоти	солі
$NaOH$	H_2SO_3	$NaHSO_3$
$NH_3{\cdot}H_2O \equiv NH_4OH$	H_3AsO_4	$NH_4H_2AsO_4$
$Mg(OH)_2$	H_2CO_3	$Mg(HCO_3)_2$

графічні формули:

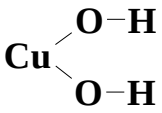
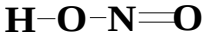
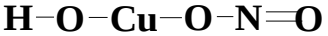
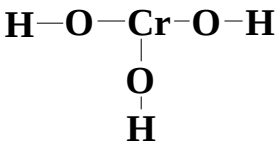
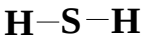
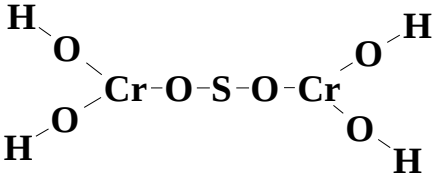
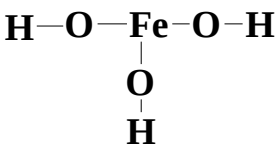
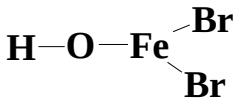
основи	кислоти	солі
		
		
		

При графічному зображенні основних солей слід вказувати гідроксид-іони, які наявні в складі катіонів. Приклади:

емпіричні формули:

основи	кислоти	солі
$Cu(OH)_2$	HNO_2	$CuOHNO_3$
$Cr(OH)_3$	H_2S	$[Cr(OH)_2]_2S$
$Fe(OH)_3$	HBr	$FeOHBr_2$

графічні формули:

основи	кислоти	солі
		
		
		

Як і у двох попередніх випадках (середні та кислі солі) правильне написання емпіричних формул основних солей пов’язане з розрахунком найменшого спільного кратного між зарядом відповідного катіона і аніона. Наприклад, для

написання формули основної солі, яка може утворитися з іонів $AlOH^{2+}$ і PO_4^{3-} треба визначити спільне найменше кратне чисел 2 і 3. Це буде число шість. Після цього шість послідовно ділимо на заряд катіону і аніону та знаходимо кількість вище згаданих частинок у складі молекули цієї солі: $(AlOH)_3(PO_4)_2$.

При написанні емпіричних і графічних формул подвійних та змішаних солей слід використовувати ті ж розрахунки й закономірності.

Номенклатура солей

За сучасною номенклатурою, згідно до ДСТУ 2439-94, назви солей складаються з назви катіону із зазначенням його валентності та назви кислотного залишку (табл. 3.4).

За систематичною номенклатурою назви багатоелементних атомів складають у такій послідовності: спочатку вказують за допомогою числових префіксів кількість атомів Оксигену, потім йде слово "***оксо***" і назва кислотоутворювального елемента з додаванням суфікса ***-ат***. Після цього у круглих дужках римськими цифрами вказують ступінь окиснення кислотоутворювального елемента (якщо елемент має їх декілька) і через дефіс пишуть групове слово "іон". Нижче вказані сучасні та систематичні назви деяких багатоелементних аніонів кислот:

сіль	*сучасна назва*	*систематична назва*
K_2SO_4	калій сульфат	калій тетраоксосульфат(VI)
$Ba_3(PO_4)_2$	барій ортофосфат	барій тетраоксофосфат(V)
$ZnCl_2$	цинк хлорид	

Зниження ступеню окиснення кислотоутворювального елемента в складі аніона молекул середніх солей відбивається у сучасній і систематичних назвах солей:

сіль	*сучасна назва*	*систематична назва*
$KBrO_4$	калій пербромат	калій тетраоксобромат(VII)
$KBrO_3$	калій бромат	калій тріоксобромат(V)
$KBrO_2$	калій броміт	калій діоксобромат(III)
$KBrO$	калій гіпоброміт	калій оксобромат(I)

НАявність іонів гідрогену в складі кислих солей вказують за допомогою префікса ***гідроген-*** :

сіль	*сучасна назва*	*систематична назва*
$NaHSO_3$	натрій гідросульфіт	натрій гідрогентриоксосульфат(IV)
$NH_4H_2AsO_4$	амоній дигідроортоарсенат	амоній дигідрогентетраоксоарсенат(V)
$Mg(HCO_3)_2$	магній гідрокарбонат	магній гідрогентриоксокарбонат(IV)

Наявність гідроксид-іонів у складі основних солей – за допомогою префікса ***гідроксо-***:

сіль	*сучасна назва*	*систематична назва*
$CuOHNO_3$	купрум(II) гідроксонітрат	купрум(II) гідроксотриоксонітрат(V)
$[Cr(OH)_2]_2S$	хром(III) дигідроксосульфід	
$FeOHBr_2$	ферум(III) гідроксобромід	

Крім сучасної та систематичної номенклатури також використовують традиційну номенклатуру для назви солей (табл. 3.5).

Таблиця 3.5

	Сучасна номенклатура	Традиційна номенклатура
$KClO_3$	калій хлорат	бертолетова сіль
$NaHCO_3$	натрій гідрокарбонат	питна сода
$(CuOH)_2CO_3$	купрум(II) гідроксокарбонат	малахіт
NH_4Cl	амоній хлорид	нашатир
$CuOHCl$	купрум(II) гідроксохлорид	хлорокис міді

3.2.4. Галогенангідриди

Галогенангідриди – похідні від оксигенвмісних кислот, у молекулах яких групи OH^- або атоми Оксигену і групи OH^- заміщуються на атоми галогенів.

Таке визначення галогенангідридів як окремого класу неорганічних сполук можна зобразити за допомогою наступних умовних схем перетворення:

$$H_2TiO_3 \rightarrow TiO(OH)_2 \rightarrow TiOCl_2 \rightarrow TiCl_4$$

$$H_3PO_4 \rightarrow PO(OH)_3 \rightarrow POCl_3 \rightarrow PCl_5$$

$H_2SO_4 \rightarrow SO_2(OH)_2 \rightarrow SO_2F_2 \rightarrow SF_6$

$HReO_4 \rightarrow ReO_3OH \rightarrow ReO_3F \rightarrow ReF_7$

Формули галогенангідридів, які не мають у своєму складі атомів Оксигену (***SiF_4, PBr_3, $TiCl_4$***) подібні до формул солей.

Класифікація галогенангідридів

За складом і хімічними властивостями ці сполуки поділяють на неповні (***$TiOCl_2$, $POCl_3$, SO_2F_2, ReO_3F***) та повні (***$TiCl_4$, PCl_5, SF_6, ReF_7***) галогенангідриди. Перші відрізняються від других тим, що мають у своєму складі атоми Оксигену.

Номенклатура галогенангідридів

Згідно з сучасною номенклатурою назва галогенангідридів складається з вказівки на кількість атомів галогену, назви атома галогена, слова “ангідрид” і назви кислоти, від якої походить відповідний галогенангідрид:

$TiOCl_2$ – дихлорангідрид титанатної кислоти;

$POCl_3$ – трихлорангідрид ортофосфатної кислоти;

SO_2F_2 – дифторангідрид сульфатної кислоти;

ReO_3F – фторангідрид перренатної кислоти;

$TiCl_4$ – титан(IV) хлорид;

PCl_5 – фосфор(V) хлорид;

SF_6 – сірка(VI) фторид;

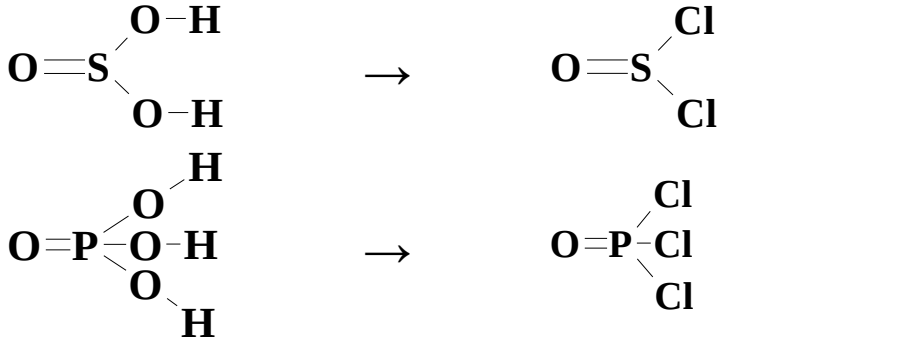
ReF_7 – реній(VII) фторид.

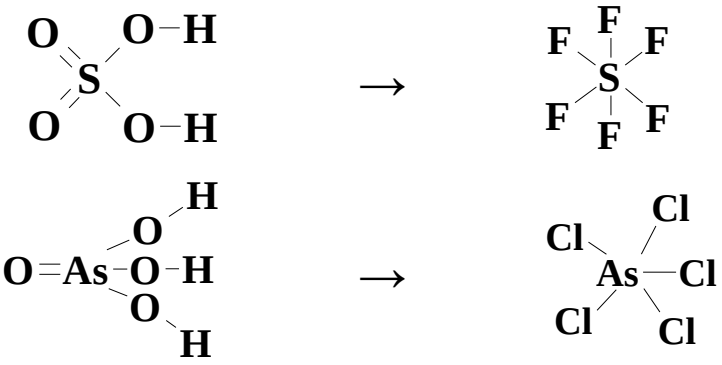
Графічні формули галогенангідридів

При графічному зображені галогенангідридів слід пам’ятати, що вони є похідними відповідних кислот, тому знання графічних форму кислот значно полегшує зображення формул галогенангідридів, наприклад:

Графічні формули:

кислоти → галогенангідрида

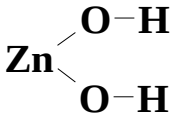




Приклад 1. Сполука складається з одного атома Цинку, двох атомів Гідрогену и двох атомів Оксигену. Скласти емпіричну й графічну формулу цієї сполуки, визначити, до якого класу речовин належиь ця сполука. Дати назву цій речовині за сучасною та систематичною номенклатурою.

За допомогою хімічних реакцій вказати відношення цієї речовини до води і водних розчинів будь-якої кислоти та будь-якого лугу. Дати назви сполукам, утвореним внаслідок проходження цих реакцій, за сучасною і систематичною номенклатурою та навести графічні формули цих сполук.

Розв'язок. Розташування згаданих вище елементів за збільшенням їх електронегативності дозволяє скласти наступну емпіричну формулу: ZnH_2O_2. У такому вигляді цю важко класифікувати. Але якщо розташувати атоми Гідрогену попереду атома Цинку, тоді цю сполуку можна віднести до класу кислот і надати їй назву – цинкова кислота (сучасна номенклатура) або гідроген діоксоцинкат. Графічна формула:



Однак відомо, що ця кислота належить до класу амфотерних гідроксидів, тому вона має дві емпіричні формули: $H_2ZnO_2 \equiv Zn(OH)_2$ і ще одну назву: цинк гідроксид.

Цинк гідроксид є сполукою малорозчинною у воді, яка практично не реагує з водою. Завдяки своїй амфотерності вона може реагувати з водним розчином сильних і кислот, і лугів.

$$Zn(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + 2H_2O,$$

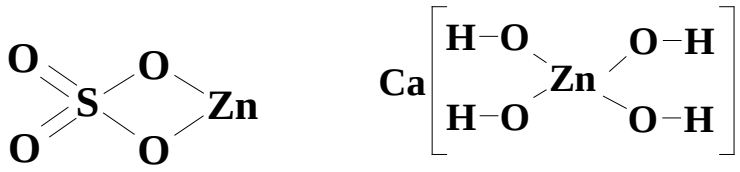
$$H_2ZnO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaZnO_2.$$

Назви утворених сполук:

$ZnSO_4$ – цинк сульфат або цинк тетраоксосульфат(VI);

$Ca[Zn(OH)_4]$ – кальцій тетрагідроксоцинкат.

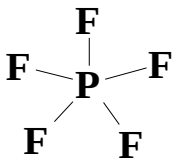
та їх графічні формули:



Приклад 2. Сполука складається з одного атома Фосфору і п’яти атомів Флюору. Скласти емпіричну й графічну формули цієї сполуки, визначити, до якого класу речовин відноситься ця сполука. Дати назву цій речовині за традиційною та систематичною номенклатурою.

За допомогою хімічних реакцій вказати відношення цієї речовини до води й водних розчинів будь-якої кислоти та будь-якого лугу. Дати назви сполукам, утвореним внаслідок проходження цих реакцій за традиційною і систематичною номенклатурою, та навести графічні формули цих сполук.

Розв’язок. Розташування атомів за збільшенням їх електронегативності дає наступну формулу: ***PF_5***. Цю сполуку треба віднести до класу галогенангідридів, її назва – фосфор(V) фторид; графічна формула:



Цей галогенангідрид активно реагує з водою і водними розчинами лугів:

$$PF_5 + 4H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 5HF$$

$$PF_5 + 8KOH \rightarrow K_3PO_4 + 5KF + 4H_2O$$

Зі 100%-ми розчинами мінеральних кислот (за винятком ***HF***) фосфор(V) фторид не взаємодіє, але підлягає гідролізу під дією водних розчинів кислот. Однак меншою мірою, ніж з водою, оскільки продуктами гідролізу галогенангідридів є кислоти.

Назви утворених сполук:

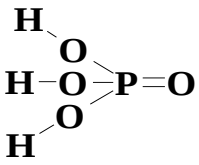
H_3PO_4 – ортофосфорна кислота або гідроген тетраоксофосфат(V);

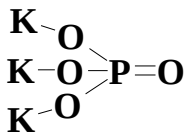
HF – фторидна кислота або гідроген фторид;

K_3PO_4 –калій ортофосфат або калій тетраоксофосфат(V);

KF – калій фторид.

Графічні формули:





Завдання для самоконтролю

До уваги! Завдання **№№81-120** мають однаковий текст, відмінність полягає в запропонованих окремих сполуках, в яких вказується відповідна кількість тих чи інших атомів.

№№81-120. Сполука складається з двох атомів Алюмінію і трьох атомів Оксигену. Скласти емпіричну та графічну формули цієї сполуки, визначити, до якого класу речовин відноситься ця сполука. Дати назву цій сполуці за сучасною та систематичною номенклатурою.

За допомогою хімічних реакцій вказати відношення цієї речовини до води й водних розчинів будь-якої кислоти і будь-якого лугу. Дати назви сполукам, утвореним внаслідок проходження цих реакцій за сучасною та систематичною номенклатурою і привести графічні формули цих сполук.

82. Сполука складається з одного атома Алюмінію, трьох атомів Гідрогену і трьох атомів Оксигену.

83. Сполука складається з одного атома Арсену, трьох атомів Гідрогену і чотирьох атомів Оксигену.

84. Сполука складається з двох атомів Арсену, трьох атомів Оксигену.

85. Сполука складається з одного атома Бору, трьох атомів Іоду.

86. Сполука складається з одного атома Барію, одного атома Оксигену.

87. Сполука складається з одного атома Барію, двох атомів Гідрогену і двох атомів Оксигену.

88. Сполука складається з одного атома Берилію, двох атомів Гідрогену і двох атомів Оксигену.

89. Сполука складається з одного атома Бісмуту, трьох атомів Хлору.

90. Сполука складається з одного атома Карбону, трьох атомів Флюору і одного атома Іоду.

91. Сполука складається з двох атомів Хлору і семи атомів Оксигену.

92. Сполука складається з одного атома Хлору, одного атома Кобальту, одного атома Гідрогену і одного атома Оксигену.

93. Сполука складається з одного атома Кобальту, двох атомів Гідрогену і двох атомів Оксигену.

94. Сполука складається з одного атома Кобальту і трьох атомів Флюору.

95. Сполука складається з двох атомів Хлору, одного атома Хрому і двох атомів Оксигену.

96. Сполука складається з одного атома Хрому, трьох атомів Гідрогену і трьох атомів Оксигену.

97. Сполука складається з двох атомів Купруму і одного атома Оксигену.

98. Сполука складається з одного атома Ферума і одного атома Оксигену.

99. Сполука складається з двох атомів Ферума і трьох атомів Оксигену.

100. Сполука складається з одного атома Брому і одного атома Гідрогену.

101. Сполука складається з одного атома Хлору, одного атома Гідрогену і одного атома Оксигену.

102. Сполука складається з двох атомів Гідрогену і одного атома Сульфуру.

103. Сполука складається з одного атома Карбону, одного атома Гідрогену, одного атома Нітрогену та одного атома Оксигену.

104. Сполука складається з п’яти атомів Флюору, одного атома Іоду і одного атома Оксигену.

105. Сполука складається з трьох атомів Гідрогену, одного атома Індію і трьох атомів Оксигену.

106. Сполука складається з одного атома Калію, одного атома Нітрогену і двох атомів Оксигену.

107. Сполука складається з одного атома Гідрогену, одного атома Калію і одного атома Оксигену.

108. Сполука складається з трьох атомів Гідрогену, одного атома Лантану і трьох атомів Оксигену.

109. Сполука складається з двох атомів Гідрогену, одного атома Магнію і двох атомів Оксигену.

110. Сполука складається з одного атома Мангану і двох атомів Оксигену.

111. Сполука складається з одного атома Молібдену і трьох атомів Оксигену.

112. Сполука складається з п’яти атомів Гідрогену, одного атома Нітрогену і одного атома Оксигену.

113. Сполука складається з одного атома Карбону, одного атома Гідрогену, одного атома Натрію і трьох атомів Оксигену.

114. Сполука складається з трьох атомів Йоду одного атома Фосфору.

115. Сполука складається з чотирьох атомів Флюору і десяти атомів Оксигену.

116. Сполука складається з одного атома Оксигену і одного атома Плюмбуму.

117. Сполука складається з одного атома Хлору, трьох атомів Оксигену і одного атома Ренію.

118. Сполука складається з трьох атомів Гідрогену, трьох атомів Оксигену і одного атома Скандію.

119. Сполука складається з двох атомів Гідрогену, чотирьох атомів Оксигену і одного атома Селену.

120. Сполука складається з одного атома Гідрогену, трьох атомів Оксигену і одного атома Ванадію.

Питання для самоконтролю

1. За яким принципом класифікують речовини на прості та складні?
2. Які речовини називають оксидами?
3. Як розрізнити основні та кислотні оксиди?
4. Які хімічні властивості виявляють амфотерні оксиди?
5. Що таке несолетворні оксиди? Наведіть приклади.
6. Дати визначення поняттю основа.
7. Як розрізнити (визначити) сильні та слабкі основи?

8. Які види номенклатури солей існують? Назвіть сполуку $KMnO_4$ за систематичною номенклатурою.

9. Дати визначення поняттю кислота.

10. Чим відрізняються амфотерні гідроксиди від основ і кислот?

11. Які типи солей існують у залежності від їх складу?

12. Порівняйте назву $KClO_3$ за сучасною та тривіальною номенклатурами.

13. Поясніть поняття “графічна формула” на прикладі сполуки $NaHSO_4$.

14. Чим відрізняються повні і неповні галогенангідриди? Наведіть приклади.

Тема № 4 Основні закономірності перебігу хімічних реакцій

Будь-які хімічні реакції завжди супроводжуються певними енергетичними ефектами: виділенням або поглинанням теплоти, світла, здійсненням електричної або механічної роботи. Енергетичні ефекти у вигляді теплоти і роботи, що можуть бути легко виміряні, дозволяють кількісно охарактеризувати конкретну хімічну реакцію, поведінку в ній тієї чи іншої сполуки – її реакційну здатність, термічну стійкість, кислотно-основні, окисно-відновні властивості.

4.1 Тепловий ефект хімічної реакції. Ентальпія

Кількість теплоти, що випромінюється або поглинається в конкретній хімічній реакції, має назву її ***теплового ефекту***.

Тепловий ефект (***Q***) відносять або до всієї реакції (одиниця – кДж), або до 1 моль одного з реагентів чи продуктів реакції (одиниця – кДж/моль). Значення Q записують зі знаком мінус для екзотермічної реакції та зі знаком плюс для ендотермічної реакції. Наприклад:

$C_{(к)} + O_{2\,(г)} \rightarrow CO_{2\,(г)}$ Q = –394 кДж або 394 кДж/моль CO_2

$3O_{2\,(г)} \rightarrow 2O_{3\,(г)}$ Q = +288 кДж або + 144 кДж/моль O_3

Тепловий ефект залежить від агрегатного стану сполуки, тому його позначають правими нижніми індексами у хімічних формулах. Відомо, що тепловий ефект хімічної реакції, що відбувається при постійному тиску, в хімічній термодинаміці має назву – зміна ***ентальпії*** (***ΔH***). Ця термодинамічна одиниця, як і тепловий ефект може мати розмірність в кДж або в кДж/моль будь-якої речовини. Поміж собою ці функції пов’язані рівнянням:

$$Q_p = \Delta U + p\Delta V = \Delta H,$$

де Q_p – тепловий ефект хімічної реакції, яка йде при постійному тиску;

ΔU – зміна внутрішньої енергії системи;

P – тиск, при якому відбувається хімічна реакція;

ΔV – зміна об’єму внаслідок проходження хімічної реакції.

Рівняння хімічних реакцій, які записуються зі зазначенням ***ΔH*** *й агрегатного стану учасників реакції, мають назву* ***термохімічних.***

Оскільки значення ΔH залежить від термохімічних параметрів, систему доводять до ***стандартного стану***. Таким стандартним станом є обов'язкова рівність температур вихідних речовин і продуктів реакції та підтримання постійного тиску кожного газоподібного учасника реакції, який дорівнює 1 атм. (101325 Па), або зовнішнього атмосферного тиску в 1 атм., якщо всі учасники реакції знаходяться в твердому або рідкому стані. Зміна ентальпії в стандартному стані системи позначається верхнім індексом "0": ΔH^0. Температуру визначення стандартної ентальпії реакції вказують окремо, однак частіше за все беруть 298 К. У цьому випадку стандартна ентальпія реакції позначається символом ΔH^0 (298 К). Наприклад, термохімічне рівняння:

$$CO_{(г)} + H_2O_{(г)} \rightarrow CO_{2\,(г)} + H_{2\,(г)} \qquad \Delta H^0(298К) = -41кДж,$$

вказує, що при підтриманні тиску кожного учасника реакції в 1 атм., а загального їх тиску в 4 атм. і температури 298 К буде виділятися 41 кДж теплоти.

4.2 Ентальпія утворення сполук

У хімічній термодинаміці існує ще одне поняття – стандартна ентальпія утворення сполуки. ***За стандартну ентальпію утворення сполуки приймають ентальпію такої реакції, в якій 1 моль цієї сполуки утворюється з простих речовин, кожна з яких знаходиться в термодинамічно стійкому стані; символ*** ΔH^0_f ***(Т).***

Наприклад, з двох реакцій:

$$C_{(графіт)} + O_{2(г)} \rightarrow CO_{2\,(г)} \qquad \Delta H^o(298К) = -393\ кДж,$$

$$CO_{(г)} + 0{,}5O_{2(г)} \rightarrow CO_{2\,(г)} \qquad \Delta H^o(298К) = -281\ кДж,$$

лише стандартна ентальпія першої реакції буде являти собою одночасно і стандартну ентальпію утворення карбон(IV) оксиду.

$$\Delta H^0_f\,(298К) = -393\ кДж/моль.$$

За визначенням стандартної ентальпії утворення будь-якої сполуки стандартна ентальпія простої речовини буде дорівнювати нулю.

4.3 Закон Гесса та його наслідки

Фундаментальний закон хімічної термодинаміки був експериментально встановлений у 1836 році російським хіміком Г.І. Гессом: ***тепловий ефект реакції, яка проходить при P, T=const або при V, T=const, залежить тільки від виду і стану вихідних речовин і продуктів реакції та її механізму.*** У цьому і полягає суть закону Гесса. Він констатує той факт, що внутрішня енергія (при V, T=const, $Q_v=\Delta U$) і ентальпія (при P, T=const, $Q_p=\Delta H$) є функціями стану системи.

Гесс Герман Іванович (26.07.1802-30.11.1850) – російський хімік. У 1825 р. захистив дисертацію за темою "Дослідження хімічного складу та цілющої дії мінеральних вод Росії". Проводив досліди у багатьох галузях. Світову відомість Гесс отримав як засновник термохімії. Вчений сформулював загальний закон термохімії – «закон сталості сум теплот, що є додатком до закону збереження енергії». Також Гессу належить відкриття другого закону термохімії.

Гесс займався питаннями методики викладення хімії. У своєму підручнику він виклав розроблену ним російську хімічну номенклатуру. Ця номенклатура частково була доповнена Д.Мендєлєєвим і збереглася дотепер.

Наслідки закону Гесса мають велике практичне значення:

а) зміна ентальпії хімічної реакції не залежить від кількості її проміжних стадій (рис. 4.1)

б) ентальпія прямої хімічної реакції дорівнює ентальпії зворотної хімічної реакції, взятої з протилежним знаком. Наприклад, для реакцій:

$$CaCO_{3(к)} \rightarrow CaO_{(к)} + CO_{2(г)} \text{ і } CaO_{(к)} + CO_{2(г)} \rightarrow CaCO_{3(к)}$$

значення $\Delta H^0(298\ К)$ будуть дорівнювати відповідно +178 і –178 кДж.

в) ентальпія хімічної реакції дорівнює сумі ентальпій утворення продуктів реакції мінус сума ентальпій утворення вихідних речовин:

$$\Delta H^0_{х.р.}\ (298\ К) = \Sigma\ [\Delta H^0_f\ (298\ К_{прод.\ р.}] - \Sigma[\Delta H^0_f\ (298\ К)_{вих.р}]$$

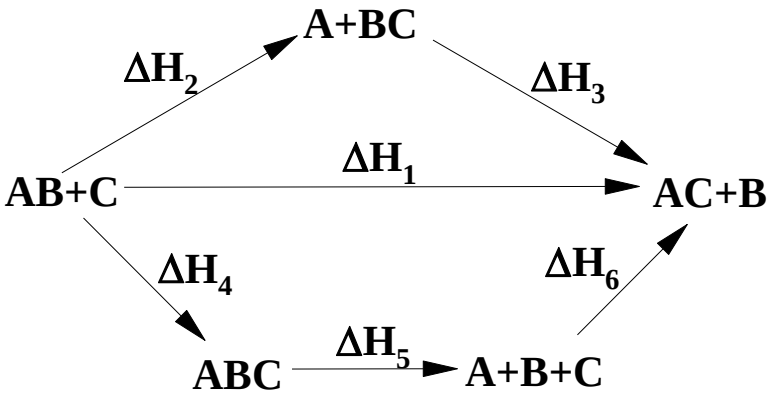


Рис. 4.1 Зміна ентальпії в одностадійних і багатостадійних реакціях (згідно з висновком а): $\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3 = \Delta H_4 + \Delta H_5 + \Delta H_6$).

Наприклад, $\Delta H_{x.p.}$(298К) реакції:

$$Fe_2O_{3(к)} + 3CO_{(г)} \rightarrow 2Fe_{(к)} + 3CO_{2(г)}$$

з урахуванням стехіометричних коефіцієнтів дорівнює:

$\Delta H_{x.p.}$(=[2·0 + 3(–393,51)] – [–822,3 + 3·(–110,52)] = –26,77 кДж

Стандартні ентальпії утворення $Fe_2O_{3(к)}$, $CO_{(г)}$, $Fe_{(к)}$ і $CO_{2(г)}$ відповідно дорівнюють –822,3; –110,52; 0; –393,51 кДж/моль. Отже, дана реакція є екзотермічною, виділення теплоти повністю пов'язано зі зменшенням внутрішньої енергії ΔU, оскільки об'єм системи практично не змінюється ($W_m = 0$; $\Delta H = \Delta U$), де W_m – робота розширення або стиснення при сталому зовнішньому тиску навколишнього середовища (P = const).

4.4 Ентропія

Для оцінки принципової можливості проходження конкретної хімічної реакції необхідні спеціальні кількісні критерії. В якості такого критерію Р. Клаузісом була запропонована функція, що була названа ***ентропією S*** (в перекладі з грецької означає "перетворення"). Ця функція дорівнює:

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{Q}{T}$$

У цьому рівнянні ентропія кінцевого S_2 і вихідного стану S_1 системи відноситься до однієї і тієї ж абсолютної (термодинамічної) температури T, яку неможливо замінити іншими температурними шкалами, наприклад t,°C; Q – енергія у вигляді теплоти, якою система обмінюється із зовнішнім середовищем при температурі Т джерела теплоти (системи або зовнішнього

середовища). Коли настає теплова рівновага, значення Т буде однаковим у системи та у зовнішнього середовища.

Стандартна ентропія речовини позначається символом $S^0_f(T)$. Для газу стандартним вважається таке значення ентропії, яке він має при тиску в 1 атм. (101325 Па). Для сполук у твердому або рідкому стані стандартним є значення їх ентропії при зовнішньому (атмосферному) тиску в 1 атм. Для зручності порівняння стандартних ентропій різних сполук їх відносять до однієї температури, частіше всього до 298 К і позначають символом $S^0_f(298K)$.

Зміна стандартної ентропії хімічної реакції $S^0_{x.p.}(298K)$ визначається, як і зміна ентальпії, різницею сумарної ентропії продуктів реакції та сумарної ентропії вихідних речовин:

$$\Delta S^0_{x.p.}\ (298K) = \Sigma[S^0_f(298K)_{пр.р}] - \Sigma[S^0_f(298K)_{вих.р}]$$

4.5 Енергія Гіббса – критерій напрямку хімічних реакцій у закритих системах

Ізольовані системи, де здійснення процесу легко визначається за ростом ентропії, дуже рідко трапляється в практиці. У лабораторіях і промисловості більшість хімічних реакцій проходить у закритих системах, де їх самовільний хід може відбуватися за другим законом термодинаміки як зі збільшенням, так і зі зменшенням ентропії, аби добуток $T\Delta S$ алгебраїчно був більше за кількість переданої теплоти Q:

$$T\Delta S \geq Q.$$

Закритою називають систему, маса якої є постійною, а енергія – змінною. Така система не перешкоджає процесам теплопередачі та роботи, але через її оболонку не відбувається перенос речовини. Різновидом закритої системи є адіабатична система, у якої не відбувається теплопередачі через гнучку оболонку, але зміна внутрішньої енергії системи можлива за рахунок здійснення роботи.

Для закритих систем при Р, Т = const:

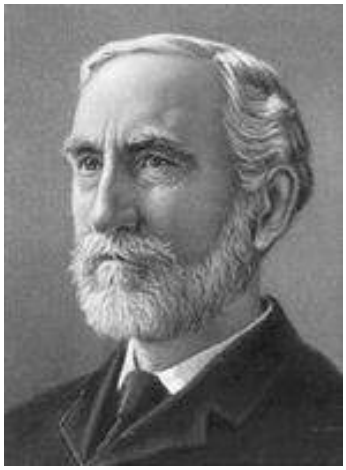
$$Q_p = \Delta H,\ \text{тому}\ T\cdot\Delta S \geq \Delta H,\ \text{або}\ \Delta H - T\cdot\Delta S \leq 0.$$

Застосовуючи вихідні й кінцеві значення ентальпії і ентропії, отримуємо:

$$(H_2 - H_1) - T\cdot(S_2 - S_1) = (H_2 - T\cdot S_2) - (H_1 - T\cdot S_1) \leq 0.$$

Оскільки ентальпія та ентропія є функціями стану системи, різниця (H – TS) також описує функцію стану. Вона отримала назву ***енергії Гіббса*** і позначають літерою ***G***.

$$G = H - T\cdot S.$$



Гіббс Джозайя Уіллард (11.02.1839-28.04.1903) – американський фізик і математик. У 1872 р. представив працю у галузі термодинаміки, присвячену методу ентропійних діаграм, яка відіграла велику роль у технічній термодинаміці. 1873 р. запропонував використання тривимірних діаграм, що пов'язували внутрішню енергію системи, ентропію та об'єм. У 1874-1878 рр. видав працю, де була викладена загальна теорія термодинамічної рівноваги та метод термодинамічних потенціалів, сформулював правило фаз, виклав фундаментальне рівняння, що встановлює зв'язок між внутрішньою енергією термодинамічної системи та термодинамічними потенціалами. Отримані ним рівняння дозволяють визначати напрямок хімічної реакції та умови рівноваги для сумішей будь-якої складності, а також гетерогенних систем.

Зміна енергії Гібса дорівнює $G_2 - G_1 = \Delta G = \Delta H - T\cdot\Delta S$. Таким чином, для закритих систем, при P, T = const $\Delta G < 0$. Коли $\Delta G = 0$, хімічна реакція закінчується і система переходить до термодинамічної рівноваги із зовнішнім середовищем.

Зворотня реакція іде з постійним зменшенням енергії Гібсса.

Стандартне значення енергії Гіббса має позначення $\Delta G^0(298\ K)$ при температурі 298 К, а при будь-якій температурі $\Delta G^0(T)$.

Стандартна енергія Гіббса утворення простих речовин, які знаходяться в термодинамічно стійкому стані, дорівнює нулю. Наприклад, $\Delta H^0_f(298K) = 0$ для $H_{2(г)}$, $O_{2(г)}$ та графіту. Стандартне значення енергії Гіббса утворення складних речовин при 298 К:$\Delta G^0_f(298\ K)$ – це зміна енергії Гіббса в реакції утворення 1 моля речовини з простих речовин, кожна з яких знаходиться в термодинамічно стійкому стані.

Зміна енергії Гіббса внаслідок проходження будь-якої реакції [$\Delta G^0_{х.р.}(298К)$] визначається, як і дві попередні функції ΔH^0 і ΔS^0, різницею сумарної енергії Гіббса утворення продуктів реакції і сумарної енергії Гіббса утворення вихідних речовин:

$$\Delta G^0_{x.p.}\ (298К) = \Sigma[\Delta G^0_f(298К)_{пр.р}] - \Sigma[\Delta G^0_f(298К)_{вих.р}].$$

Якщо в довідкових таблицях відсутня інформація про $\Delta G^0_f(298К)$ будь-якої складної речовини, значення $\Delta G^0_f(298К)$ можна обчислити за рівнянням:

$$\Delta G^0_f(298К) = \Delta H^0_f(298К) - TS^0_f(298К)$$

Передбачається, що значення $\Delta H^0_f(298К)$ та $\Delta S^0_f(298К)$ наявні в довідникових таблицях.

4.6 Хімічна рівновага

Поняття “рівновага”, у різних сферах знань людини означає стан покою об’єкта, стійке співвідношення між дієвими силами, відсутність значних коливань у складі та структурі систем. У хімії це поняття має більш конкретне визначення.

Хімічною рівновагою називають стан системи, який не змінюється з часом при постійному тиску, об’ємі й температурі та який містить в собі речовини, здатні до хімічної взаємодії.

Розрізняють два види хімічної рівноваги: дійсна і метастабільна.

Дійсна хімічна рівновага характеризується трьома ознаками: у системі при відсутності зовнішніх впливів з часом не відбувається відчутних змін; рівновага досягається як при прямій, так і зворотній реакції (рис. 4.2); мінімальний зовнішній вплив легко зміщує рівновагу в той чи інший бік.

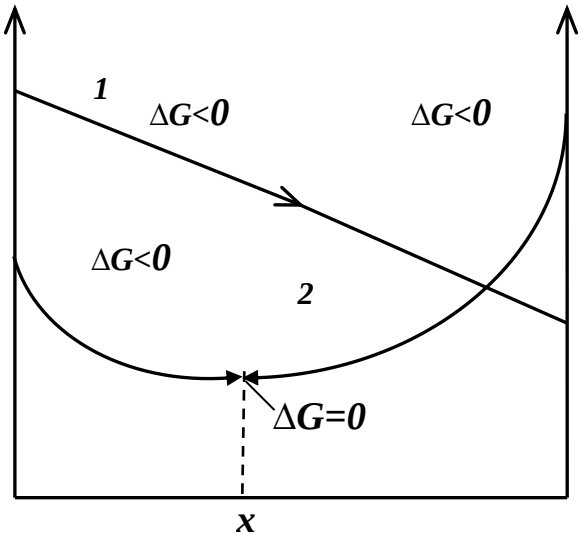


Рис.4.2 Зміна енергії Гіббса в закритій системі (p,T = const) незворотної (***1***) та зворотної (***2***) хімічної реакції; ***x*** – рівноважний склад суміші вихідних речовин і продуктів реакції.

4.7 Стала хімічної рівноваги. Закон діючих мас

Припустімо, що в закритій системі при постійних температурі та тиску протікає зворотня хімічна реакція, яка закінчується встановленням рівноваги:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD,$$

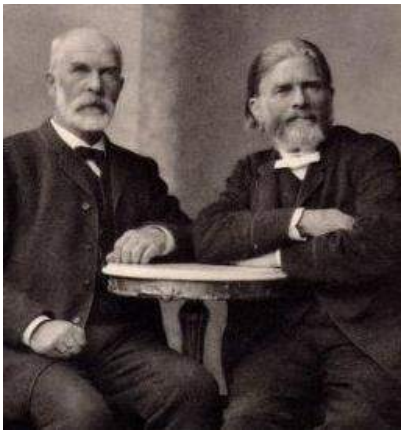
де ***a, b, c ,d*** – стехіометричні коефіцієнти; ***A, B, C, D*** – вихідні сполуки та продукти реакції.

Кількісною характеристикою хімічної рівноваги є її константа, яка являє собою відношення добутку молярних концентрацій продуктів реакції до добутку молярних концентрацій вихідних невитрачених речовин, взятих у ступенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам:

$$K_p = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \text{const}$$

Квадратними дужками ***[A]***, ***[B]*** і т.д прийнято виражати рівноважні молярні концентрації речовин, які не змінюються з часом.

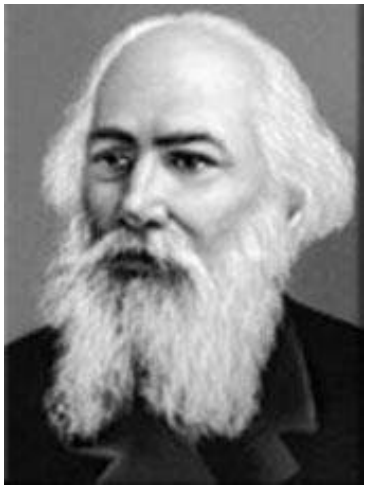
Вищезазначене рівняння являє собою математичне формулювання основного закону хімічної рівноваги – ***закону діючих мас***, який звучить наступним чином: ***в ізотермічних умовах хімічної рівноваги відношення добутку молярних концентрацій продуктів реакції, взятих в ступенях, які дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам, до добутку молярних концентрацій невитрачених вихідних речовин, також взятих у ступенях, рівних їх стехіометричним коефіцієнтам, є величиною сталою.***



Гульдберг Като Максиміліан (11.08.1836-14.01.1902) – норвезький фізико-хімік та математик. Основні роботи присвячені хімічній кінетиці й термодинаміці. У 1864-1867 рр. разом з П. Вааге відкрив закон діючих мас, покладений в основу теорії хімічної рівноваги. У 1870 р. Гульдбертом запропоновано принцип рухомої рівноваги для окремого випадку залежності розчинності від тиску.

Вааге Петер (29.06.1866-13.01.1900) – норвезький хімік. Основні роботи присвячені хімічній кінетиці та хімічній термодинаміці. Спільні праці з К.Гульдбергом почали друкувати у 1864 р., однак широкої відомості ці праці набули лише у 1879 р. після перекладу на німецьку мову. З 1880-х рр. закон діючих мас розглядається як один з основних законів хімії.

Закон діючих мас був сформульований у 1864 р норвезькими вченими К.М. Гульдбергом і П. Вааге. Вони назвали молярні концентрації речовин, що взаємодіють між собою, “діючими масами” або “активними масами”. Через рік російський хімік Н.Н. Бекетов, не знаючи про роботи норвезьких хіміків, також звернув увагу на незалежність константи рівноваги від концентрації взаємодіючих речовин.



Бєкєтов Микола Миколайович (01.01.1827-30.11.1911) – російський фізико-хімік, один з засновників фізичної хімії та хімічної динаміки. Великим його досягненням є розвиток фізичної хімії як окремої наукової та навчальної дисципліни. Бєкєтов вперше дослідив витіснення металів з розчинів їх солей дією водню під тиском та встановив, що магній та цинк за високих температур витісняють інші метали з солей. У 1859-1865 рр. було доведено, що за підвищених температур алюміній відновлює метали з оксидів. Пізніше це сприяло виникненню алюмотермії. Також Бєкєтов розробив методи отримання металевого рубідію та цезію, промислове виробництво алюмінію. Заснував термохімічну лабораторію, де було встановлено теплоти утворення оксидів та хлоридів лужних металів. У 1879 р. нагороджений премією Санкт-Петербурзької академії наук.

Константа хімічної рівноваги пов’язує між собою концентрації всіх речовин, що беруть участь у зворотній реакції. Тому неможливо змінити концентрацію жодного з них без відповідних змін концентрацій всіх інших учасників зворотньої хімічної реакції. Якщо змінити концентрації вихідних речовин, то відразу ж змінюються концентрації і продуктів реакції, але так, що значення константи рівноваги залишиться незмінним.

4.8 Принцип Ле Шательє

Загальний принцип зміщення хімічної рівноваги у 1884 р. сформулював французький хімік Анрі Ле Шательє: ***якщо на систему, що перебуває в дійсній хімічній рівновазі, впливати ззовні шляхом зміни будь-якого параметру, що впливає на рівновагу, то рівновага зміщується в напрямку, який сприяє відновленню попереднього стану системи.***

Ле Шательє Анрі Луи (08.10.1850-17.09.1936) – французький фізико-хімік та металознавець. Виявляв велику цікавість як до природничих так й до технічних наук, багато часу також приділяв вивченню релігії і стародавніх мов. Найбільш важливий його внесок у науку був пов'язаний з вивченням хімічної рівноваги, дослідженням зміщення рівноваги під дією температури й тиску. У 1881-1882 рр. разом з Ф. Малларом запропонував оригінальний спосіб визначення теплоємності газів при високих температурах. Також експериментально підтвердив аналогію між розчинами та розплавами. У 1897 р. сконструював металографічний мікроскоп.

Вплив температури. Підвищення температури викликає зміщення рівноваги в тому напрямку, в якому зворотня хімічна реакція проходить з поглинанням енергії у вигляді теплоти, тобто в напрямку ендотермічної реакції. Зниження температури, навпаки, зміщує хімічну рівновагу в тому напрямку, в якому реакція проходить з виділенням енергії, тобто вона є екзотермічною. Цей висновок Я. Вант-Гоффа є окремим випадком принципу А. Ле Шательє.

Так, в зворотній реакції:

$$Ti_{(к)} + 2I_{2(г)} \overset{T_1}{\rightleftharpoons} TiI_{4(г)} \quad \Delta H^0(298К) = -287кДж,$$

відбувається виділення енергії. Отже, підвищення температури буде зміщувати рівновагу вліво, в бік розкладу титану(IV) іодиду. На практиці при температурі нижче, ніж 200ºС відбувається утворення тетраіодиду, але при $t > 200^{\circ}C$ здійснюється його розклад, що застосовується для отримання особливо чистого титану.

Вплив тиску. Зменшення тиску згідно з принципом Ле Шательє зміщує рівновагу в напрямку тієї реакції, яка пов'язана зі збільшенням об'єму системи. Наведена вище реакція синтезу титану(IV) іодиду здійснюється при Р=0,01 Па, тобто у вакууму. Такий низький тиск сприяє, з одного боку, переходу молекулярного йоду з кристалічного стану в газоподібний, а з іншого –зміщенню рівноваги згаданої вище реакції в бік розкладу титан(IV) іодиду, що призводить до утворення чистого титану:

$$TiI_{4(г)} \overset{T_2}{\rightleftharpoons} Ti_{(к)} + 2I_{2(г)} \qquad T_1 < T_2.$$

Що менша зміна об'єму системи у зворотній хімічній реакції, то меншим є вплив тиску на зрушення рівноваги. Коли об'єм системи в реакції не змінюється, тиск не чинить жодного впливу на зміщення хімічної рівноваги. Наприклад, в реакції:

$$GeO_{2(к)} + 2H_{2(г)} \overset{650^0C}{\rightleftharpoons} Ge_{(к)} + 2H_2O_{(г)} \quad \Delta H^0(298К) = +71{,}06 \text{ кДж},$$

зміна об'єму системи практично дорівнює нулю: [$\Delta n = 2n(H_2O) - 2n(H_2) = 0$]. Тому ні збільшення, ні зменшення тиску не зміщує цієї рівноваги.

Вплив концентрації. Введення в рівноважну систему додаткових кількостей будь-якого реагенту спричиняє зміщення рівноваги в тому напрямку, при якому концентрація введеного реагенту буде зменшуватися. Так додавання нітратної кислоти до рівноважної системи:

$$HNO_{3(р)} + 3HCl_{(р)} \rightleftharpoons NOCl_{(р)} + Cl_{2(р)} + 2H_2O_{(р)}$$

призведе до утворення нових кількостей нітрозил хлориду, молекулярного хлору і води. Ступінь зміщення рівноваги при даній кількості доданого реагенту залежить від його стехіометричного коефіцієнту: що він більше, то більша і ступінь зміщення рівноваги. Зокрема додавання хлоридної кислоти буде зміщувати рівновагу більшою мірою, ніж додавання тієї ж кількості нітратної кислоти.

Вплив каталізатора. Каталізатор не впливає на значення константи рівноваги, не зміщує хімічну рівновагу, тому що він змінює швидкості прямої та зворотної реакцій в однакою мірою. Каталізатор лише збільшує швидкість встановлення рівноваги. Він приводе реакцію до того ж стану рівноваги за менший проміжок часу, ніж це може зробити сама система без каталізатора. Каталізатор не є а ні реагентом, а ні продуктом зворотньої хімічної реакції.

Вплив інертного газу. Рівноважні системи можуть виникати й у тому випадку, якщо і вихідні речовини, і продукти реакції являють собою за стандартних умов газоподібні сполуки. У цьому випадку константа рівноваги позначається символом K_p і визначається також як відношення добутку парціальних тисків продуктів реакції до добутку парціальних тисків вихідних

невитрачених речовин і взятих у ступенях, рівних стехіометричним коефіцієнтам.

Відносно до звороньої хімічної реакції, яка проходить у закритій системі:

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD,$$

де a, b, c, d – стехіометричні коефіцієнти;

A, B, C, D – вихідні сполуки та продукти реакції;

вираз для константи рівноваги буде мати вигляд:

$$K_p = \frac{(\bar{p}C)^c \cdot (\bar{p}D)^d}{(\bar{p}A)^a \cdot (\bar{p}B)^b},$$

де $\bar{p}\,C$, $\bar{p}\,D$, $\bar{p}\,A$ $\bar{p}\,B$ – парціальні тиски газів в системі, Па.

Між константами K_C та K_p існує зв'язок:

$$K_p = K_C(RT)^{\Delta\nu},$$

R – молярна газова стала, дорівнює 8,314 Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$;

T – температура, при якій встановлюється рівновага, К;

$\Delta\nu$ – зміна кількості речовини внаслідок проходження прямої реакції.

Останнє рівняння дозволяє робити перерахунок між константами K_C та K_p.

При введені у рівноважну систему при постійному зовнішньому тиску інертного газу (газу, який не бере участі в реакції), всі парціальні тиски газоподібних речовин зменшуються. Наприклад, якщо в рівноважну систему додати гелій, то загальний тиск за умовою не зміниться:

$$CH_{4(г)} + 2H_2O_{(г)} \rightleftharpoons 4H_{2(г)} + CO_{2(г)}$$

$$K_p = \frac{(\bar{p}H_2)^4 \cdot (\bar{p}CO_2)}{(\bar{p}CH_4) \cdot (\bar{p}H_2O)^2},$$

$$p = \bar{p}\,CH_4 + \bar{p}\,H_2O + \bar{p}\,CO_2 + \bar{p}\,H_2 \text{ і } p = \bar{p}\,CH_4 + \bar{p}\,H_2O + \bar{p}\,CO_2 + \bar{p}\,H_2 + \bar{p}\,He$$

де K_p – константа рівноваги,

$\bar{p}\,H_2$, $\bar{p}\,CO_2$, $\bar{p}\,CH_4$ та $\bar{p}\,H_2O$ – парціальні тиски газів в системі, Па.

У ході прямої реакції відбувається збільшення кількості газоподібних речовин і об'єму, тому рівновага після додавання гелію зміститься праворуч; добуток $(\bar{p}\,H_2)^4(\bar{p}\,CO_2)$ зменшується сильніше, ніж $(\bar{p}\,CH_4)$ $(\bar{p}\,H_2O)^2$, а це

потребує при $K_p = const$ додаткового зменшення $\bar{p}(CH_4)$ і $(\bar{p}H_2O)$ за рахунок перетворення цих речовин на водень і карбон(IV) оксид. Тому розведення інертним газом реакційної суміші доцільно тільки тоді, коли реакція протікає зі збільшенням об'єму (як це відбувається в нашому випадку) і зі збільшенням кількості газоподібних речовин, тобто додавання інертного газу, рівноцільне зменшенню тиску.

Якщо ж $\Delta n = 0$, то система буде нечутливою до наявності інертного газу.

Принцип Ле Шательє має величезне практичне значення. Він дозволяє якісно визначити умови, при яких можна отримати максимально можливий вихід продуктів від даної реакції.

4.9 Швидкість хімічних реакцій

Будь-яка хімічна реакція протікає у часі. Одні реакції ідуть надзвичайно швидко, майже миттєво, інші – дуже повільно. Деякі реакції починаються повільно, а потім прискорюються, інші ж спочатку розвиваються бурхливо, але за деякий час згасають. Наприклад, метан реагує з хлором відповідно до реакції:

$$CH_4 + 3Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + 3HCl.$$

Ця реакція на світлі протікає миттєво, а в темряві – повільно. Швидко протікають іонні обмінні реакції в розчинах (реакції нейтралізації, осадження, витиснення тощо).

Швидкість реакції залежить від багатьох факторів: від складу вихідних речовин (реагентів), їх стану (агрегатного, дисперсності, ступені дисоціації в розчині тощо), інтенсивності перемішування, тиску, температури, концентрації, дії різних видів випромінювання, присутності інших речовин.

У хімічних реакціях як правило не відбувається безпосереднього перетворення реагентів на продукти реакції. Реакції протікають у декілька стадій – послідовних або паралельних. Рівняння хімічних реакцій, наведені в цих вказівках – кінцевий результат хімічного перетворення реагентів. Реальний процес реакції може бути набагато складнішим.

Швидкість гомогенної хімічної реакції (V) за реагентом (B) називають зміну молярної концентрації цього реагенту (C_B) при сталому об'ємі в одиницю часу (τ):

$$V = -\frac{dC_B}{d\tau}$$

Знак мінус свідчить про зменшення швидкості реакції зі зменшенням концентрації реагенту ***B***. Швидкість реакції по її продукту дорівнює:

$$V = +\frac{dC_B}{d\tau}$$

Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагентів виражається законом діючих мас: *швидкість хімічної реакції при постійній температурі прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин*

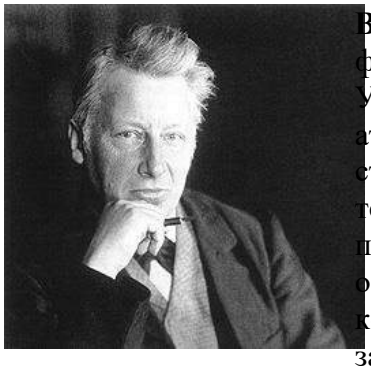
$$V = k[A]^m[B]^n,$$

де ***V*** – швидкість реакції;

[A], [B] – молярні концентрації реагуючих речовин;

m і ***n*** – коефіцієнти в рівнянні реакції;

k – константа швидкості реакції, яка залежить від природи реагуючих речовин і температури.



Вант-Гофф Якоб Хендрик (30.08.1852-01.03.1911) – голландський фізико-хімік, один з засновників сучасної фізичної хімії та стереохімії. У 1874-1875 рр. вперше виклав теорію просторового розташування атомів в молекулах органічних сполук, яка є основою сучасної стереохімії. Значно збільшив кількість знань у хімічній кінетиці, термодинаміці хімічних реакцій, теорії розведених розчинів та вченні про рівновагу у водно-сольових системах. Йому належить одне з основних рівнянь хімічної термодинаміки, що пояснює залежність константи рівноваги від температури реакції та вказує, що ця залежність визначається тепловим ефектом реакцію. Він встановив формулу для вираження константи рівноваги через зміну вільної енергії. Таким чином закон діючих мас для хімічних рівнянь отримав термодинамічне обґрунтування. 1885-1889 рр. було поєднано спостереження про осмотичний тиск, тиск пари над розчином, залежністі точки замерзання та кипіння розчину від концентрації. У1901 р. отримав Нобелевську премію з хімії.

Кількісна залежність швидкості реакції від температури виражається правилом Вант-Гоффа:

$$V_2 = V_1 \cdot \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

де t_1, t_2 – температура реакції;

V_1, V_2 – швидкості реакцій при даних температурах;

γ – температурний коефіцієнт.

Приклад 1. За допомогою двох термохімічних рівнянь:

(I) $Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$ $\quad \Delta H^0_1 = -3{,}53$ кДж;

(II) $4CuO \rightarrow 2Cu_2O + O_2$ $\quad \Delta H^0_2 = 301{,}6$ кДж;

розрахуйте за стандартних умов тепловий ефект реакції перетворення $Cu(OH)_2$ *до* Cu_2O.

Розв'язок. Відомо, що термохімічні рівняння, як і звичайні рівняння, підлягають чотирьом арифметичним діям: додаванню, відніманню, множенню та діленню. Застосуємо цю можливість для того, щоб визначити тепловий ефект реакції перетворення $Cu(OH)_2$ до Cu_2O. Для цього треба перше рівняння помножити на коефіцієнт 4 і після цього скласти рівняння (I) та (II):

$4Cu(OH)_2 \rightarrow 4CuO + 4H_2O$ $\quad \Delta H^0_1 = -14{,}14$ кДж;

$4CuO \rightarrow 2Cu_2O + O_2$ $\quad \Delta H^0_2 = 301{,}6$ кДж;

$4Cu(OH)_2 \rightarrow 2Cu_2O + O_2$ $\quad \Delta H^0_3 = 287{,}48$ кДж.

Як бачимо, це останнє перетворення є ендотермічним процесом і гіпотетичним перетворенням за стандартних умов.

Приклад 2. Пірометалургійний спосіб отримання цинку складається з окисного випалювання сульфідного концентрату і наступного відновнення цинк оксиду вуглецем:

$$2ZnS_{(к)} + 3O_{2(г)} \rightarrow 2ZnO_{(к)} + 2SO_{2(г)}, \qquad (1)$$

$$2ZnO_{(к)} + C_{(к)} \rightarrow 2Zn + 2CO_{2(г)}. \qquad (2)$$

Розрахувати зміну ентальпії цих реакцій за стандартних умов і визначити, перетворення відбуваються з поглинанням або з виділенням теплоти.

Розв'язок. За наслідком закону Гесса наведемо рівняння, за допомогою яких можна розрахувати зміну ентальпії в ході цих перетворень. Для першої реакції це буде мати вигляд:

$$\Delta H^0_{x.p.}(298\ K) = [2\cdot\Delta H^0_f(ZnO) + 2\cdot\Delta H^0_f(SO_2)] - [2\cdot\Delta H^0_f(ZnS) + 3\cdot\Delta H^0_f(O_2)],$$

де $\Delta H^0_f(ZnO)$, $\Delta H^0_f(SO_2)$, $\Delta H^0_f(ZnS)$, $\Delta H^0_f(O_2)$ – стандартні ентальпії утворення відповідних речовин, кДж/моль.

Значення стандартних ентальпії утворення сполук беремо з довідника і розрахуємо величину $\Delta H^0_{x.p.}$(298 К) для першого перетворення:

$\Delta H^0_{x.p.}(298\ К) = [2\cdot(-350,6)+2\cdot(-296,9)] - [2\cdot(-205,4)] = -884,2$ кДж.

Ті ж самі розрахунки зробимо для другого перетворення:

$$\Delta H^0_{x.p.}(298\ K) = [2\cdot\Delta H^0_f(Zn) + \Delta H^0_f(CO_2)] - [2\cdot\Delta H^0_f(ZnO) + \Delta H^0_f(C)] =$$

$$= -393,51 - [2\cdot(-350,6)] = 307,69 \text{ кДж}.$$

Розраховані величини $\Delta H^0_{x.p.}$(298 К) вказують, що перша реакція іде з виділенням тепла, а друга – з поглинанням.

Приклад 3. Вольфрам особливої чистоти можна отримати при термічному розкладі газоподібного вольфрам(0) гексакарбонілу:

$$[W(CO)_6] \xrightarrow{t} W_{(кр.)} + 6CO_{(г)}.$$

Розрахувати зміну ентальпії та ентропії в ході цього перетворення за стандартних умов і пояснити, чому в промисловості це перетворення потребує підвищеної температури.

Розв'язок. За наслідком закону Гесс, наведемо рівняння, за допомогою якого можна розрахувати зміну ентальпії у ході цього перетворення:

$$\Delta H^0_{x.p.}(298K) = \Delta H^0_f(W) + 6\Delta H^0_f(CO) - \Delta H^0_f([W(CO)_6]),$$

де $\Delta H^0_f(W)$, $\Delta H^0_f(CO)$, $\Delta H^0_f([W(CO)_6])$ – стандартні ентальпії утворення відповідних речовин, кДж/моль.

Значення стандартних ентальпій утворення сполук беремо з довідника і розраховуємо величину $\Delta H^0_{x.p.}(298K)$ для цього перетворення:

$$\Delta H^0_{x.p.}(298K) = [0 + 6\cdot(-110)] - (-881) = 221 \text{ кДж}.$$

За аналогічною схемою розраховуємо зміну ентропії при проходженні вище наданої реакції:

$$\Delta S^0_{x.p.}(298\ K) = [\Delta S^0_f(W) + 6\Delta S^0_f(CO)] - \Delta S^0_f([W(CO)_6]),$$

де $\Delta S^0_f\ (W)$, $\Delta S^0_f\ (CO)$, $\Delta S^0_f\ ([W(CO)_6]$ – стандартні ентропії утворення відповідних речовин, Дж/(К·моль).

Тому:

$$\Delta S^0_{x.p.}(298\ K) = [33 + 6\cdot198] - 501 = 720\ Дж/К = 0{,}72\ кДж/К.$$

Виконанні розрахунки вказують, що за стандартних умов реакція розкладу вольфрам(0) гексакарбонілу є ендотермічним процесом, що відбувається зі збільшенням ентропії у цій системі. Далі розрахуємо зміну енергії Гіббса внаслідок проходження цієї реакції за формулою:

$$\Delta G^0_{x.p.}(298\ K) = \Delta H^0_{x.p.}(298\ K) - T\Delta S^0_{x.p.}(298\ K) = 221 - 298\cdot0{,}72 = +6{,}44\ кДж.$$

Додатне значення $\Delta G\ ^0_{x.p.}(298\ K)$ вказує на те, що за стандартних умов розклад карбонільного комплексу є неможливим. Але при підвищені температури, добуток $T\Delta S^0_{x.p.}(298\ K)$ буде збільшуватися і при деякій температурі більшій ніж 298 К величина $\Delta G^0_{x.p.}(298\ K)$ цього перетворення може набути від'ємного значення, тобто це буде означати можливість розкладу вольфрам(0) гексакарбонілу з утворенням металевого вольфраму та карбон(II) оксиду. У промислових умовах розклад цього карбонільного комплексу здійснюють при температурі вищій за 375ºС.

Приклад 4. Одним з компонентів для отримання натрій карбонату за методом Сольвє є карбон(IV) оксид і кальцій оксид, які в свою чергу отримують термічним розкладом кальцій карбонату:

$$CaCO_{3(к)} \xrightarrow{t} CaO_{(к)} + CO_{2(к)}.$$

Визначити мінімальну температуру, при якій це перетворення стає можливим. Залежністю величин $\Delta H^0_{x.p.}$ та $\Delta S^0_{x.p.}$ від температури умовно можна знехтувати.

Розв'язок. По-перше, треба визначити зміну ентальпії та ентропії при проходженні цієї реакції за допомогою рівняння:

$$\Delta H^0_{x.p.}(298\ K) = \Delta H^0_f(CaO) + \Delta H^0_f(CO_2) - \Delta H^0_f(CaCO_3) =$$

$$= -635{,}5 + (-363{,}51) - (-1206{,}9) = 177{,}89\ кДж.$$

$$\Delta S^0_{x.p.}(298\ K) = \Delta S^0_f(CaO) + \Delta S^0_f(CO_2) - \Delta S^0_f(CaCO_3) =$$

$$= 39,7 + 213,58 – 92,9 = 160,48 \text{ Дж/К} = 0,16 \text{ кДж/К}$$

Умовою досягнення рівноваги в будь-якому хімічному перетворені є нульове значення ΔG, тому $\Delta H^0 - T\Delta S^0 = 0$, отже:

$$T = \frac{\Delta H^0_{x.p.}}{\Delta S^0_{x.p.}} = \frac{177,89}{0,16} = 1112 \text{ К} = 839^{\circ}\text{C}.$$

У промисловості це перетворення здійснюється при температурі вище визначеної (біля 900º–1100ºС) для того, щоб змістити рівновагу в бік розкладу кальциту.

Приклад 5. Відомо, що константа рівноваги реакції:

$$N_{2(газ)} + O_{2(газ)} \rightleftarrows 2NO_{(газ)}$$

при 2000ºС складає $1,26 \cdot 10^{-3}$. Вихідні концентрації $[N_2]$, $[O_2]$ і [NO] складають $5 \cdot 10^{-3}$, $5 \cdot 10^{-3}$ і $7,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л відповідно. Припустімо, що концентрація ***NO*** миттєво збільшується в двічі. В якому випадку (до чи після збільшення концентрації ***NO***) ця система перебуває ближче до стану хімічної рівноваги. Висновок треба зробити за допомогою розрахунків.

Розв'язок. Для даної зворотної реакції закон діючих мас буде мати вираз:

$$K_C = \frac{[NO]^2}{[N_2] \cdot [O_2]},$$

де $[N_2]$, $[O_2]$, [NO] – рівноважні концентрації сполук, що беруть участь у цій взаємодії, моль/л.

Існує поняття про так звану умовну константу рівноваги, величину якої можна обчислити, маючи вихідні концентрації речовин. У нашому випадку ця умовна константа рівноваги буде складати до і після підвищення концентрації ***NO*** відповідно:

$$K_{y1} = \frac{(7,5 \cdot 10^{-4})^2}{(5 \cdot 10^{-3})^2} = 2,25 \cdot 10^{-2} \qquad K_{y2} = \frac{(1,5 \cdot 10^{-3})^2}{(5 \cdot 10^{-3})^2} = 3 \cdot 10^{-2}$$

Оскільки K_{y1} має значення більш ближче до K_C, ніж K_{y2} можна зробити висновок, що до підвищення концентрації ***NO*** ця система знаходилась ближче до стану хімічної рівноваги. Також можна стверджувати, що в обох випадках

(до і після підвищення концентрації ***NO***) ця система знаходиться у стані, коли частина ***NO*** повинна перетворюватися на N_2 та O_2.

Приклад 6. Промисловий спосіб отримання сульфатної кислоти передбачає як проміжну стадію каталітичне окиснення сульфур(IV) оксиду киснем повітря. Як зміниться швидкість прямої та зворотньої реакції:

$$2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftarrows 2SO_{3(г)},$$

якщо об'єм газової суміші збільшити в два рази? У який бік зміститься рівновага системи?

Розв'язок. Приймемо позначення: $[SO_2] = a$; $[O_2] = b$; $[SO_3] = c$, де a, b і c – рівноважні концентрації сполук до зміни об'єму, вимірюються в моль/л. Згідно з законом діючих мас, $V_{пр} = k_1a^2b$, а $V_{звор} = k_2c^2$. Внаслідок збільшення об'єму в два рази концентрація кожної з реагуючих речовин зменшиться у два рази. Звідки випливає:

$$V'_{пр} = k_1\left(\frac{a}{2}\right)^2 \cdot \frac{b}{2} = k_1\frac{a^2 \cdot b}{8}, \qquad V'_{звор} = k_2\left(\frac{c}{2}\right)^2 = k_2\frac{c^2}{4}.$$

Звідки:

$$\frac{V_{пр}}{V'_{пр}} = \frac{8k_1 \cdot a^2 \cdot b}{k_1 \cdot a^2 \cdot b} = 8; \qquad \frac{V_{звор}}{V'_{звор}} = \frac{4k_2 \cdot c^2}{k_2 \cdot c^2} = 4.$$

Тобто, швидкість прямої реакції після збільшення об'єму зменшується у 8 разів, а швидкість зворотної реакції лише в 4 рази, тому рівновага системи буде зміщуватися в бік розкладу сульфур(VI) оксиду, і тому в промислових умовах це перетворення відбувається при посиленому тиску.

Завдання для самоконтролю.

121. Реакція гідролізу кальцій гідриду має наступний вигляд:

$$CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + 2H_2$$

Визначити тепловий ефект цього перетворення за допомогою наступних термохімічних рівнянь:

$3CaH_2 + N_2 \rightarrow Ca_3N_2 + 3H_2$ $\qquad \Delta H_1^0 = 134{,}3$ кДж

$Ca_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2NH_3$ $\qquad \Delta H_2^0 = -909{,}6$ кДж

$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ $\Delta H_3^0 = -92{,}38$ кДж

Відповідь: −227,64 кДж.

122. За допомогою трьох термохімічних рівнянь:

$Ge + 2S \rightarrow GeS_2$ $\Delta H_1^0 = -155$ кДж

$GeS_2 + H_2 \rightarrow GeS + H_2S$ $\Delta H_2^0 = +63{,}91$ кДж

$2S + 2H_2 \rightarrow 2H_2S$ $\Delta H_3^0 = 42{,}0$ кДж

необхідно визначити стандартну ентальпію утворення германій(II) сульфіду. Відповідь: −1120,9 кДж.

123. Визначити тепловий ефект перетворення трифторангідриду фосфітної кислоти в пентафторангідрид ортофосфатної кислоти:

$$PF_3 + F_2 \rightarrow PF_5$$

за допомогою трьох наступних термохімічних рівнянь:

$2PF_3 + O_2 \rightarrow 2POF_3$ $\Delta H_1^0 = -481{,}6$ кДж

$POF_3 + 2HF \rightarrow PF_5 + H_2O$ $\Delta H_2^0 = -139{,}73$ кДж

$2F_2 + 2H_2O \rightarrow 4HF + O_2$ $\Delta H_3^0 = -511{,}94$ кДж

Відповідь: −636,5 кДж.

124. Визначити тепловий ефект реакції нейтралізації натрій гідроксиду хлоридною кислотою за допомогою наступних термохімічних рівнянь:

$H_2Se + 2NaOH \rightarrow Na_2Se + 2H_2O$ $\Delta H_1^0 = -96{,}46$ кДж

$2NaCl + H_2Se \rightarrow Na_2Se + 2HCl$ $\Delta H_2^0 = 262{,}6$ кДж

Відповідь: −179,33 кДж

125. Визначити тепловий ефект реакції дисмутації аурум(I) хлориду за допомогою наступних термохімічних рівнянь:

$AuCl \rightarrow Au + 0{,}5Cl_2$ $\Delta H_1^0 = 36{,}4$ кДж

$AuCl + Cl_2 \rightarrow AuCl_3$ $\Delta H_2^0 = -82$ кДж

Відповідь: −9,2 кДж.

126. За допомогою двох термохімічних рівнянь:

$2ZrOCl_2 \rightarrow ZrCl_4 + ZrO_2$ $\Delta H_1^0 = -107{,}2$ кДж

$Zr + 4NaCl \rightarrow ZrCl_4 + 4Na$ $\Delta H_2^0 = 664{,}6$ кДж

і величини стандартної ентальпії утворення цирконій(IV) оксиду, яка дорівнює −1100,6 кДж/моль, треба визначити тепловий ефект реакції взаємодії дихлорангідриду цирконатної кислоти з металевим натрієм:

$$ZrOCl_2 + 2Na \rightarrow Zr + 2NaCl + 0{,}5O_2$$

Відповідь: 164,4 кДж

127. За допомогою двох термохімічних рівнянь:

$$2FeCl_2 + Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3 \qquad \Delta H_1^0 = -108{,}96 \text{ кДж}$$

$$FeCl_2 + H_2 \rightarrow Fe + 2HCl \qquad \Delta H_2^0 = 158{,}15 \text{ кДж}$$

та величини стандартної ентальпії утворення хлороводню, яка дорівнює −91,8 кДж/моль, треба визначити тепловий ефект реакції:

$$Fe + 2FeCl_3 \rightarrow 3FeCl_2$$

Відповідь: −232,79 кДж.

128. Відомо, що при підвищеній температурі натрій пероксид під дією води розкладається з утворенням натрій гідроксиду та кисню:

$$Na_2O_2 + H_2O \rightarrow 2NaOH + 0{,}5O_2$$

Обчислити тепловий ефект цього перетворення за стандартних умов за допомогою трьох термохімічних рівнянь:

$$2Na_2O_2 \rightarrow 2Na_2O + O_2 \qquad \Delta H_1^0 = 188{,}8 \text{ кДж}$$

$$Na_2O + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 \qquad \Delta H_2^0 = -321{,}49 \text{ кДж}$$

$$2NaOH + CO_2 \rightarrow Na_2CO_3 + H_2O \qquad \Delta H_3^0 = -172{,}12 \text{ кДж}$$

Відповідь: −54,94 кДж.

129. Відомо, що незначне додавання ітрію до легованих сталей та інших сплавів суттєво поліпшує їх експлуатаційні властивості. Цей метал (ітрій) можна отримати з його трихлориду під дією металічного літію:

$$YCl_{3(к)} + 3Li_{(к)} \xrightarrow{t} Y_{(к)} + 3LiCl_{(к)}$$

Розрахувати зміну ентальпії в ході цієї реакції за нормальних умов і визначити, чи є цей процес ендотермічним або екзотермічним.

Відповідь: −242,5 кДж.

130. Додавання ванадію в кількостях 0,1-0,2% додає сталям в'язкості і ударо-міцності, що застосується для виготовлення авіаційних і автомобільних

двигунів. Для отримання цього металу у вигляді феровандію застосовують відновнення суміші оксидів ванадію(V) і феруму(III) коксом:

$$V_2O_{5(к)} + Fe_2O_{3(к)} + 8C_{(графіт)} \xrightarrow{t} 2(V, Fe)_{(р)} + 8CO_{(г)}\uparrow$$

Розрахувати зміну ентальпії за нормальних умов в ході цього перетворення і визначити, чи є цей процес ендотермічним або екзотермічним.

Відповідь: 1490,04 кДж.

131. Відомо, що значна кількість марганцю витрачається на виплавку бронебійних сортів сталей. У промисловості марганець видобувають у вигляді сплаву з залізом – феромарганцю (≥ 70% Mn) за рівнянням реакції:

$$2MnO_{2(к)} + 2Fe_2O_{3(к)} + 5C_{(графіт)} \xrightarrow{t} 2Mn_{(р)} + 4Fe_{(р)} + 5CO_{2(г)}\uparrow$$

Розрахувати зміну ентальпії за нормальних умов у ході цього перетворення і визначити, чи є цей процес ендотермічним або екзотермічним.

Відповідь: 719,85 кДж.

132. Висока електрична провідність рідкої ртуті обумовлює її широке застосування в якості електродного матеріалу в електрохімічних виробництвах чистих металів за допомогою ртутних амальгам. Промисловий засіб добування ртуті базується на реакції:

$$HgS_{(к)} + O_{2(г)} \xrightarrow{t} Hg_{(к)} + SO_{2(г)}$$

Розрахувати зміну ентальпії за нормальних умов у ході цього перетворення і визначити, чи є цей процес ендотермічним або екзотермічним.

Відповідь: −237,9 кДж.

133. Значна частина хрому, який виробляється у промисловості, застосується для виготовлення легованих сталей, хром надає їм корозійної та термічної стійкості. Достатньо чистий металевий хром отримують відновненням хром(III) оксиду активними металами, наприклад, алюмінієм:

$$Cr_2O_{3(к)} + 2Al_{(к)} \xrightarrow{t} Al_2O_{3(к)} + 2Cr_{(к)}$$

Розрахувати зміну ентальпії за нормальних умов у ході цього перетворення і визначити, чи є цей процес ендотермічним або екзотермічним.

Відповідь: -535,4 кДж.

134. Розрахувати за нормальних умов зміну ентропії за схемою реакції, яка надається в контрольному завданні №130 і надати пояснення, чому в промисловості це перетворення здійснюється при температурі близько 1000ºС. Відповідь: 1428,1 Дж/К.

135. Розрахувати за нормальних умов зміну ентропії за схемою реакції, яка надається в контрольному завданні №131, і надати пояснення, чому в промисловості це перетворення здійснюється при температурі близько 600º – 700ºС. Відповідь: 931,3 Дж/К.

136. На виготовлення 1 т металевого алюмінію потрібно близько 31 кг фториду цього металу, 32 кг кріоліту й значна маса алюміній метагідроксиду. Відомо, що алюміній фторид можна отримати за схемою:

$$2Al_{(к)} + 3F_{2(к)} \rightarrow 2AlF_{3(к)}$$

Розрахувати за нормальних умов зміну ентропії за схемою цієї реакції. Чи можливо якісно визначити знак зміни ентропії ($\pm\Delta S^0_{х.р.}$) цього перетворення, не виконуючи відповідних розрахунків? Відповідь: −532,44 Дж/К.

137. З титан(III) нітриду, який має високу твердість, виготовляють різці, свердла, шліфувальні матеріали. Цю сполуку можна отримати за схемою:

$$2Ti_{(к)} + N_{2(г)} \rightarrow 2TiN_{(к)}$$

Розрахувати за нормальних умов зміну ентропії за схемою цієї реакції. Чи можливо якісно визначити знак зміни ентропії ($\pm\Delta S^0_{х.р.}$) цього перетворення, не виконуючи відповідних розрахунків? Відповідь: −200,9 Дж/К.

138. Майже весь обсяг особливо чистого кремнію, який застосовується для виробництва напівпровідників, отримують шляхом взаємодії тетрахлор-ангідриду силікатної кислоти з воднем:

$$SiCl_{4(ж)} + 2H_{2(г)} \rightarrow Si_{(к)} + 4HCl_{(г)}$$

Обчислити за нормальних умов зміну ентропії за схемою цієї реакції. Чи можливо якісно визначити знак зміни ентропії ($\pm\Delta S^0_{х.р.}$) цього перетворення, не виконуючи відповідних розрахунків? Відповідь: 414,35 Дж/К.

139. Хром(III) оксид може бути застосований як засіб для полірування металів. Цей оксид утворюється при взаємодії металевого хрому з киснем за схемою при температурі близько 600ºС:

$$4Cr_{(к)} + 3O_{2(г)} \rightarrow 2Cr_2O_{3(к)}$$

Визначити зміну енергії Гіббса цього перетворення за стандартних умов за допомогою розрахунку ΔS^0 цієї реакції, якщо відомо, що $\Delta H^0_f(Cr_2O_3)$ = −1140,6 кДж/моль. Чому подальше збільшення температури зробить неможливим проходження цієї реакції?

Відповідь: −2118 кДж.

140. Берилій, так само як магній і літій, застосовують при виробництві спеціальних сплавів для авіаракетної та космічної промисловості. Берилій можна отримати за допомогою реакції заміщення:

$$BeF_{2(к)} + Mg_{(к)} \xrightarrow{1000^\circ C} Be_{(к)} + MgF_{2(к)}.$$

Визначити зміну енергії Гіббса цієї взаємодії за стандартних умов за допомогою величин ΔH^0_f сполук, які беруть участь у цьому перетворені, якщо відомо, що ΔS^0 цієї реакції дорівнює –11кДж/К. Відповідь: −106,28 кДж.

141. Відомо, що діамід карбонатної кислоти (карбамід) – це корисне нітрогенвмісне добриво. Цю сполуку в промисловості отримують шляхом взаємодії аміаку з карбон(IV) оксидом при підвищеній температурі та тиску 10 МПа:

$$2NH_{3(г)} + CO_{2(г)} \rightarrow (NH_2)_2CO_{(к)} + H_2O_{(р)}$$

Обчисліть ΔG^0 цієї реакції за допомогою стандартних ентальпій утворення (ΔH^0_f) й стандартних ентропій утворення (ΔS^0) сполук, які беруть участь у цій взаємодії. Чи можливе проходження цієї реакції за стандартних умов? Вище якої температури синтез карбаміду стає не можливий?

Відповідь: −6,78 кДж; 314 К.

142. Нітратна кислота застосовується для отримання мінеральних добрив, вибухових речовин як окисник рідкого і твердого палива. Цю сполуку в промисловості отримують окисненням нітроген(IV) оксиду киснем повітря в присутності води:

$$4NO_{2(г)} + O_{2(г)} + 2H_2O_{(р)} \rightarrow 4HNO_{3(р)}$$

Визначити зміну енергії Гіббса цього перетворення за стандартних умов за допомогою величин ΔS^0_f сполук, які беруть участь у цій реакції, якщо відомо, що ΔH^0_f цієї взаємодії дорівнює −256,74 кДж. Вище якої температури синтез цієї кислоти стає неможливим?

Відповідь: −54,1 кДж; 378 К.

143. Ванадій(V) оксид залишається незамінним каталізатором у виробництві сульфатної кислоти. Цю сполуку можна отримати при взаємодії порошкоподібного ванадію з киснем повітря при температурі 400º–500ºС:

$$4V_{(к)} + 5O_{2(г)} \rightarrow 2V_2O_{5(к)}$$

Визначити зміну енергії Гіббса цієї реакції за стандартних умов за допомогою величин ΔS^0_f сполук, які приймають участь в цьому перетворені, якщо відомо, що величина $\Delta H^0_f(V_2O_{5(к)})$ складає −1552 кДж/моль. При якій температурі ця реакція буде проходити у зворотньому напрямку? Відповідь: −2841,76 кДж; 3527 К.

144. Манган(IV) оксид має властивості доброго окисника, адсорбента і каталізатора. Цей оксид можна отримати при взаємодії манган(II) оксиду з киснем повітря при 300º – 500ºС:

$$2MnO_{(к)} + O_{2(г)} \rightarrow 2MnO_{2(к)}$$

Обчислити ΔG^0 цієї реакції за стандартних умов за допомогою ΔH^0_f сполук, які беруть участь у цієй реакції, якщо відомо, що ΔS^0 цього перетворення складає −221,84Дж/К. Чи можливе проходження цієї реакції за стандартних умов? Відповідь: −206,64 кДж.

145. Відомо, що константа рівноваги реакції:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

при 448ºС складає 50,53. У колбі об’ємом 5 л знаходиться по $1{,}0\cdot10^{-4}$ моль газоподібного водню і йоду, а також $2{,}0\cdot10^{-3}$ моль іодоводню. У цій колбі утворюється додаткова кількість іодоводню чи здійснюється розклад цієї речовини? Відповідь треба підтвердити за допомогою розрахунків.

Відповідь: розклад ***HI***.

146. Відомо, що константа рівноваги реакції:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$$

при 448ºС складає 50,53. У колбі об'ємом 5 л знаходиться 0,5 моль газоподібного іодоводню. Скільки водню та йоду буде в цій колбі, коли вміст колби прийде до рівноважного стану? Відповідь: $2{,}2 \cdot 10^{-2}$ моль.

147. Відомо, що константа рівноваги реакції:

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

при 0ºС складає 60,3. У колбі об'ємом 0,1 л знаходиться $5{,}0 \cdot 10^{-2}$ моль газоподібного NO_2 і $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ моль газоподібного N_2O_4. У цій колбі утворюється додаткова кількість димеру N_2O_4 чи здійснюється його розклад? Відповідь треба підтвердити за допомогою розрахунків.

Відповідь: утворюється додаткова кількість N_2O_4.

148. Відомо, що константа рівноваги реакції:

$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

при 0ºС складає 60,3. У колбі об'ємом 0,2 л знаходиться $5{,}0 \cdot 10^{-2}$ моль газоподібного NO_2. Обчислити ступінь димерізації нітроген(IV) оксиду при цій температурі. Відповідь: 83,2%.

149. Відомо, що константа рівноваги реакції:

$$2NH_{3(г)} \rightleftharpoons N_{2(г)} + 3H_{2(г)}$$

при 25ºС складає $2{,}5 \cdot 10^{-9}$. Вихідні концентрації $[N_2]$, $[H_2]$ і $[NH_3]$ складають відповідно $3{,}0 \cdot 10^{-3}$, $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ і $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Припустімо, що тиск у цій системі зріс удвічі. Обчислити величину уявної константи рівноваги до і після підвищення тиску в системі і зробити висновок відносно впливу тиску на зміщення рівноваги в цій системі.

Відповідь: $К_{1у} = 2{,}4 \cdot 10^{-9}$, $К_{2у} = 9{,}6 \cdot 10^{-9}$.

150. Відомо, що константа рівноваги реакції:

$$2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftharpoons 2SO_{3(г)}$$

при 460ºС і 500ºС складає відповідно $1{,}86 \cdot 10^{-4}$ і $3{,}55 \cdot 10^{-3}$. Вихідні концентрації $[SO_2]$, $[O_2]$ і $[SO_3]$ при обох температурах складають відповідно 0,45, 0,45 і 0,7 моль/л. При якій температурі ця система

знаходиться ближче до стану хімічної рівноваги? Як впливає температура на хімічну рівновагу цієї реакції. Висновок треба зробити за допомогою розрахунків. Відповідь: при 500ºС.

151. Відомо, що константа рівноваги реакції:

$$2SO_{2(г)} + O_{2(г)} \rightleftarrows 2SO_{3(г)}$$

при 460ºС складає $1{,}86 \cdot 10^{-4}$. Вихідні концентрації $[SO_2]$, $[O_2]$ і $[SO_3]$ складають відповідно 0,45, 0,45 і 0,7 моль/л. Припустимо, що концентрації всіх речовин, що знаходяться в цій системі, миттєво збільшуються удвічі. В якому випадку (до або після підвищення концентрацій) ця система перебуває ближче до стану рівноваги. Як впливає одночасне зростання концентрацій всіх речовин на зміщення рівноваги в цій системі? Висновок треба зробити за допомогою розрахунків.

Відповідь: до зростання концентрацій; рівновага зміщується вправо.

152. Відомо, що константа рівноваги реакції:

$$CO_{(г)} + Cl_{2(г)} \rightleftarrows COCl_{2(г)}$$

при 300ºС складає 603. Вихідні концентрації $[CO]$, $[Cl_2]$ і $[COCl_2]$ збігаються і дорівнюють $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Припустімо, що до цієї системи був доданий інертний газ аргон, внаслідок цього об'єм збільшився удвічі. В якому випадку (до або після додавання ***Ar***) ця система знаходиться ближче до стану рівноваги. Як впливає додавання ***Ar*** на зміщення рівноваги цієї реакції? Висновок треба зробити за допомогою розрахунків.

Відповідь: Після додавання аргону; зміщує рівновагу в бік розкладу $COCl_2$.

153. Відомо, що константа рівноваги реакції:

$$CO_{(г)} + Cl_{2(г)} \rightleftarrows COCl_{2(г)}$$

при 300ºС і 500ºС складає 603 і 1,7. Припустімо, що концентрація $COCl_2$ складає $2{,}5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Обчислити ступінь розкладу цієї речовини при 300ºС і 500ºС. Як впливає зростання температури на ступінь термічного розкладу $COCl_2$? Відповідь: 23%, 94%; розклад $COCl_2$ збільшується.

154. Боратна кислота здатна реагувати з розчинами гідроксидів лужних металів з утворенням відповідних гідроксокомплексів:

$$H_3BO_3 + KOH \rightleftharpoons K[B(OH)_4].$$

Відомо, що вихідні концентрації боратної кислоти і калій гідроксиду складають відповідно 0,2 і 0,1 моль/л, а константа хімічної рівноваги при певній температурі дорівнює 25. Визначити рівноважні концентрації речовин, які беруть участь у цьому перетворенні.

Відповідь: $[H_3BO_3] = 1{,}24\cdot10^{-1}$ моль/л; $[KOH] = 2{,}44\cdot10^{-2}$ моль/л; $[K[B(OH)_4]] = 7{,}56\cdot10^{-2}$ моль/л.

155. Як зміниться швидкість прямої та зворотньої реакції:

$$CH_{4(г)} + 2H_2O_{(г)} \rightleftharpoons CO_{2(г)} + 4H_{2(г)},$$

якщо об'єм газової суміші збільшити в три рази? У який бік зміститься рівновага системи?

Відповідь: в 27 разів; в 243 рази; в бік утворення CO_2 і H_2.

156. Як зміниться швидкість прямої та зворотньої реакції:

$$2B_{(к)} + 3I_{2(г)} \rightleftharpoons 2BI_{3(г)},$$

якщо об'єм газової суміші збільшити у два рази? В який бік зміститься рівновага системи? Відповідь: у 28 разів; у 4 рази; у бік розкладу BI_3.

157. Відомо, що в системі:

$$SiF_{4(р)} + 2HF_{(р)} \rightleftharpoons H_2[SiF_6]_{(р)}$$

початкові концентрації SiF_4, HF і $H_2[SiF_6]$ дорівнюють відповідно 0,5, 1 і 0,25 моль/л. Як зменшиться швидкість прямої та зворотньої реакції на той час, коли концентрація SiF_4 буде дорівнювати 0,25 моль/л.

Відповідь: швидкість прямої реакції зменшиться в 8 разів, а зворотної реакції збільшиться в 2 рази.

158. У скільки разів збільшиться константа швидкості хімічної реакції при зростанні температури на 32°С, якщо $\gamma = 4$? Відповідь: 84,5 рази.

159. При зростанні температури на 60°С швидкість реакції збільшується в 500 разів. Обчислити γ. Відповідь: 2,82.

160. Обчислити γ реакції, якщо константа цієї реакції при 110°С складає $6{,}4\cdot10^{-4}$, а при 150°С вона дорівнює $5{,}88\cdot10^{-2}$. Відповідь:3,06.

Питання для самоконтролю

1. Сформулюйте закон Гесса та поясніть його наслідки.
2. Що називають термохімічним рівнянням? Наведіть приклади.
3. Як розраховується тепловий ефект будь якої реакції?
4. Що таке “ентропія”? Як визначити зміну ентропії для будь-якої реакцій?
5. Навести математичний вираз, що пов’язує ентальпію, ентропію та енергію Гіббса за певної температури.
6. Як визначається можливість перебігу реакції за стандартних умов?
7. Як зміниться ентропія системи при зменшенні кількості газоподібних речовин за проходження хімічної реакції?
8. Сформулюйте діючих мас. Поясніть дію закону на прикладі реакції розкладу аміаку на прості речовини.
9. На що вказує константа швидкості хімічної реакції, від чого вона залежить?
10. Дайте визначення поняттям “тепловий ефект” та “нтальпія”.
11. Яку систему називають закритою, відкритою та ізольованою?
12. Що таке хімічна рівновага? Які види хімічної рівноваги існують?
13. Наведіть кількісну характеристику хімічної рівноваги.
14. Сформулюйте принцип Ле Шательє. Розгляньте вплив температури, тиску, концентрації на зміщення хімічної рівноваги.
15. Чи впливає каталізатор на зміщення хімічної рівноваги? Чому?
16. Від яких факторів залежить швидкість хімічної реакції?
17. Яким правилом виражається залежність швидкості реакції від температури? Наведіть його.
18. Який закон відображає залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагентів. Сформулюйте його.

Тема № 5 Розчини кислот, основ і солей

Розчини – це гомогенні системи, які складаються з двох або більше компонентів та продуктів їх взаємодії.

У навколишньому середовищі ми скрізь зустрічаємося з розчинами. Вивчення явищ, які супроводжують процес розчинення речовин, властивостей розчинів, та залежностей цих властивостей від природи розчинника і розчинених речовин − одне з найважливіших завдань неорганічної хімії.

До складу розчину входять ***розчинник*** **(А)** як основний компонент системи та одна або кілька ***розчинених речовин*** (**В1, В2 …**). Наприклад, розчин ортофосфатної кислоти складається з розчинника H_2O, розчиненої речовини H_3PO_4 та продуктів їх взаємодії: гідратованих іонів H^+, $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-} (для простішого запису в складі гідратованих іонів не вказується вода).

Розчинником **(А)** вважається компонент, вміст якого складає більше 50% від загального об’єму розчину або агрегатний стан якого зберігається в розчині.

За агрегатним станом розчини бувають рідкими, твердими та газоподібними. Звичайне повітря являє собою газоподібний розчин азоту (N_2 − 78,1%), кисню (O_2 − 20,9%), аргону (Ar − 0,9%), карбон(IV) оксиду (CO_2 − 0,03%) та незначної кількості інших речовин. "Срібні" монети є твердим розчином нікелю (Ni) та міді (Cu). Морська вода є розчином ряду речовин, серед яких переважають іони натрію (Na^+), калію (K^+), хлору (Cl^-) та сульфат-іони (SO_4^{2-}). Організм людини містить велику кількість різних розчинів, починаючи від простих розчинів солей та кислот, і закінчуючи такими складними розчинами як кров.

У житті, при вивченні хімічних, біологічних, геологічних та інших явищ, в технологічних процесах частіше всього доводиться мати справу з рідкими розчинами. Наприклад, дві тверді речовини можуть практично не вступати в реакцію одна з одною, але у розчині ці речовини здатні швидко реагувати між собою.

Розчинність − це здатність речовин розчинятися у розчиннику. Об'єм компоненту, що може бути розчинена в розчиннику, часто обмежена різними факторами: хімічною природою речовин та умовами (температура, тиск).

Гранична розчинність багатьох речовин у воді (або інших розчинниках) являє собою концентрацію насиченого розчину за даної температури. Мірою розчинності речовини за даних умов є концентрація насиченого розчину. Концентрація є кількісною характеристикою розчинності. Значення розчинності можна знайти у довідниках, вона визначається, зазвичай, у грамах речовини на 100 г розчинника (при визначеній температурі).

За розчинністю у воді речовини поділяються на добрерозчинні, малорозчинні та важкорозчинні (практично нерозчинні).

Існують кількісні характеристики вмісту розчиненої речовини у розчині:

- гранично розведений розчин − вміст розчиненої речовини дуже малий (менше 10^{-4} моль/л);
- розведений розчин − вміст розчиненої речовини малий ($10^{-2} \div 10^{-4}$ моль/л);
- концентрований розчин – вміст розчиненої речовини значний (більше 0,01 моль/л).

Якщо молекули або іони, розподілені в рідкому розчині, наявні у ньому в такій кількості, що не відбувається подальшого розчинення речовини при даних конкретних умовах, розчин називається ***насиченим***. Наприклад, якщо спробувати розчинити 50 г натрій хлориду ***NaCl*** у 100 г води ***H_2O*** то при кімнатній температурі розчиняється лише 36 г солі.

Насиченим називають такий розчин, який знаходиться у динамічній рівновазі з надлишком розчиненої речовини.

Під час розчинення у 100 г води кімнатної температури менше ніж 36 г солі, ми одержимо ***ненасичений*** розчин.

При нагріванні суміші солі з водою до 100°С розчиниться вже 39,8 г ***NaCl*** у 100 г води. Якщо з гарячого розчину вивести нерозчинену сіль, а сам розчин обережно охолодити до кімнатної температури, надлишкова кількість солі не завжди випаде в осад. У цьому випадку ми маємо справу з ***пересиченим***

розчином. ***Пересичений розчин*** − це розчин, що утримує більше речовини, ніж насичений. Пересичені розчини нестійкі. Перемішування, струшування, додавання крихти солі може викликати кристалізацію надлишку солі та перехід розчину в насичений стійкий стан.

5.1 Способи вираження концентрацій розчинів

Існують різні способи вираження кількісного складу розчину. Найчастіше використовують масову частку розчиненої речовини, молярну концентрацію, молярну концентрацію еквіваленту, моляльність та інші способи вираження концентрації розчину.

Масова частка (процентна концентрація) розчиненої речовини (позначається ω) − це безрозмірна величина, яка дорівнює відношенню маси розчиненої речовини до загальної маси розчину:

$$\omega = \frac{m_{речовини}}{m_{розчину}} \cdot 100\%.$$

Масову частку розчиненої речовини ω зазвичай виражають у долях одиниць або у відсотках. Наприклад, масова частка розчиненої речовини натрій хлориду у воді дорівнює 0,1 або 10%. Це означає, що розчин натрій хлориду масою 100 г містить 10 г солі та 90 г води.

Молярна концентрація (C_M) − це відношення кількості розчиненої речовини ($\upsilon_р$) до об'єму розчину (**V**):

$$C_M = \frac{\nu_р}{V}.$$

Молярна концентрація вимірюється у ***моль/л*** і позначається за допомогою символу ***М***.

Наприклад, 1М (NaCl) − розчин натрій хлориду, один літр якого містить 1 моль речовини або 58,4 г NaCl, (М(NaCl) = 58,4 г/моль).

Молярна концентрація еквіваленту ($C_н$ **або** $C_{1/z}$) – це відношення кількості еквівалентів ($n_{ек}$) розчиненої речовини до об'єму розчину (**V**):

$$C_н = \frac{n_{ек}}{V}$$

Молярна концентрація еквіваленту вимірюється у ***моль-екв/л*** і позначається за допомогою символу ***н***. Вона широко використовується в хімії. Кількість речовини еквівалентів дорівнює:

$$n_{ек} = \frac{m_р}{M_{ек}},$$

де $m_р$ − маса речовини,

$M_{ек}$ − молярна маса еквіваленту речовини

Молярна маса еквіваленту елементу – це така кількість елементу, яка сполучається з 1,008 ваговими частинами Гідрогену або з 8,0 ваговими частинами Оксигену чи заміщує їх у хімічних сполуках.

Молярна маса еквіваленту кислоти – це така кількість кислоти, яка містить один моль еквівалентів Гідрогену, здатного заміщатись металом, і дорівнює

$$M_{ек(кислоти)} = \frac{M_{кислоти}}{z}$$

де z − основність кислоти;

Молярна маса еквіваленту основи – це така кількість основи, яка містить один моль еквівалентів гідроксид-іонів, здатних заміщатись на кислотні залишки.

$$M_{ек(основи)} = \frac{M_{основи}}{z}$$

де z − кислотність основи;

Молярна маса еквіваленту солі:

$$M_{ек(солі)} = \frac{M_{солі}}{z}$$

де z − кількість атомів металу, помножена на валентність металу;

В аналітичній хімії доволі зручно проводити певні розрахунки з використанням закону еквівалентів.

За ***законом еквівалентів: всі речовини реагують між собою в кількостях, пропорційних до їх кількості еквівалентів.***

$$n_{ек\ (речовини\ 1)} = n_{ек\ (речовини\ 2)}$$

Для переходу від одного способу вираження концентрації до іншого треба знати ***густину*** (ρ) розчину, яка є відношенням маси розчину до його об`єму:

$$\rho = \frac{m_{розчину}}{V}.$$

У довідковій літературі густину наводять в г/мл, г/см^3, кг/л, та ін.

Виходячи з закону еквівалентів, визначаємо, що:

Об'єми реагуючих розчинів обернено пропорційні до їх концентрацій, виражених в одиницях молярної концентрації еквіваленту.

Знаючи способи вираження складу розчину, ми зможемо виготовити розчини речовин заданої концентрації, визначити масу розчиненої речовини, а також вирішити велику кількість інших практичних завдань, пов'язаних з виготовленням і застосуванням розчинів.

Моляльна концентрація (C_m) визначається як відношення кількості розчиненої речовини ($\upsilon_р$) до маси розчинника $m_{розчиник}$. Одиниця виміру – ***моль/кг***:

$$C_m = \frac{\upsilon_р}{m_{розчиник}}.$$

Титр розчину – кількість грамів розчиненої речовини у 1 мл розчину, одиниці вимірювання ***г/мл***.

$$T = \frac{m_{речовини}}{V}.$$

Приклад 1. Масова концентрація ортофосфатної кислоти складає 99 г/л. Треба обчислити молярну концентрацію, молярну концентрацію еквіваленту та моляльність цього розчину, густина якого дорівнює 1,05 г/мл.

Розв'язок. Молярна маса фосфатної кислоти дорівнює 98 г/моль. Значить молярна концентрація буде дорівнювати:

$$C_м = \frac{m(x)}{M(x)\cdot V} = \frac{99}{98\cdot 1} = 1{,}01 \text{ моль/л}$$

Для того, щоб розрахувати молярну концентрацію еквіваленту цього розчину, необхідно визначити молярну масу еквіваленту H_3PO_4. Еквівалентне число фосфатної кислоти (z) складає 3, тому:

$$M_{екв}(H_3PO_4) = \frac{M(H_3PO_4)}{z} = \frac{98}{3} = 32{,}67 \text{ г/моль},$$

а молярна концентрація еквіваленту:

$$C_H(H_3PO_4) = \frac{99}{32{,}67} = 3{,}03 \text{ моль/л}.$$

Для розрахунку моляльності цього розчину треба обчислити масу розчину:

$$m_{р\text{-}ну}(H_3PO_4) = V\cdot\rho = 1000\cdot 1.05 = 1050 \text{ г}.$$

Тоді маса розчинника буде дорівнювати:

$$m(H_2O) = m_{р\text{-}ну}(H_3PO_4) - m(H_3PO_4) = 1050 - 99 = 951 \text{ г} = 0{,}95 \text{ кг},$$

а моляльність буде дорівнювати:

$$C_m = \frac{1{,}01}{0{,}95} = 1{,}06 \text{ моль/кг}.$$

Приклад 2. У реакцію з 50 мл сульфатної кислоти вступило 30 мл лужного розчину з молярною концентрацією еквіваленту 0,1 моль/л. Скільки грамів сульфатної кислоти пішло на нейтралізацію цього розчину? Яким є титр розчину сульфатної кислоти?

Розв'язок. Перша частина цієї задачі розв'язується за допомогою закону еквівалентів. Оскільки речовини реагують між собою в еквівалентних кількостях, то кількість речовини еквіваленту сульфатної кислоти дорівнює кількості еквівалента лугу, що вступив в реакцію. Визначемо кількість речовини еквіваленту лугу за допомогою формули:

$$n_{екв(лугу)} = C_H\cdot V = 0{,}1\cdot 0{,}03 = 0{,}003 \text{ моль}.$$

Стільки ж – 0,003 моль еквівалентів речовини сульфатної кислоти пішло на нейтралізацію розчину лугу. Звідси випливає: якщо молярна маса

еквіваленту сульфатної кислоти складає 49 г/моль, то маса кислоти буде дорівнювати:

$$\boldsymbol{m = M_{екв} \cdot n_{екв}} = 49 \cdot 0{,}003 = 0{,}147 \text{ г}$$

Титр розчину буде дорівнювати:

$$\boldsymbol{T} = \frac{147}{50} = 2{,}94 \text{ мг/мл}$$

Приклад 3. Розчин складається з 10 мл нітробензолу і 90 мл бензолу. Обчислити масову долю й об'ємну долю нітробензолу в цьому розчині. Густина нітробензолу і бензолу відповідно складає 1,229 і 0,879 г/мл.

Розв'язок. Для розрахунку масової долі нітробензолу треба обчислити масу розчиненої речовини ($C_6H_5NO_2$) і розчинника (C_6H_6) за формулою:

$$\boldsymbol{m_{розчину} = V \cdot \rho}.$$

Тому маса буде дорівнювати:

$m(C_6H_5NO_2) = 10 \cdot 1{,}229 = 12{,}29$ г, а $(C_6H_6) = 90 \cdot 0{,}879 = 79{,}11$ г.

Масова доля нітробензолу буде складати:

$$\boldsymbol{\omega}(C_6H_5NO_2)\% = \frac{12{,}29}{12{,}29 + 79{,}11} \cdot 100\% = 13{,}45\,\%$$

Для знаходження молярної долі нітробензолу треба обчислити кількість речовини цих двох органічних речовин за формулою:

$$\boldsymbol{\upsilon} = \frac{\boldsymbol{m}}{\boldsymbol{M}},$$

таким чином,

$$\upsilon(C_6H_5NO_2) = \frac{12{,}29}{123{,}11} = 0{,}1 \text{ моль, а } \upsilon(C_6H_6) = \frac{79{,}11}{78{,}11} = 1{,}01 \text{ моль.}$$

Отже:

$$МД(C_6H_5NO_2) = \frac{0{,}1}{0{,}1 + 1{,}01} = 0{,}09$$

Для розрахунку об'ємної долі $C_6H_5NO_2$ треба об'єм нітробензолу віднести до об'єму всього розчину:

$$ОД(C_6H_5NO_2) = \frac{10}{10 + 90} = 0{,}1$$

Завдання для самоконтролю

161. 26,4 г амоній сульфату розчиняють в 1 л води. Обчислити масову долю і моляльність утворюваного розчину. Відповідь: 2,57%, 0,2 моль/кг

162. Відомо, що 12 г натрій хлориду знаходяться в 100 г водного розчину. Обчислити молярність і мольну долю солі в цьому розчині. Густина розчину дорівнює 1,086 г/мл. Відповідь: 2,23 моль/л; 0,04.

163. Відомо, що 0,2М розчин натрій гідроксиду повністю нейтралізує 0,2М розчин сульфатної кислоти. Густина розчинів лугу й кислоти дорівнює відповідно 1,0075 і 1,012 г/мл. Обчислити моляльність і титр розчину солі, утвореної в цій реакції. Відповідь: 0,067 моль/кг; 9,45 мг/мл.

164. Відомо, що при 20ºС в 100 г води розчиняється не більш 20,5 г купрум(II) сульфату. Густина утвореного розчину в цьому випадку складає 1,193 г/мл. Обчислити масову долю і титр цього розчину. Відповідь: 17,01%; 0,2 г/мл.

165. Відомо, що при 20ºС в 100 г води розчиняється не більш 172 г аргентум(I) фториду, а при 50°С розчинність цієї солі зростає до 216 г. Обчислити масу солі, що випаде у вигляді осаду зі 100 г насиченого розчину при охолоджені з 50° до 20°С. Чому дорівнює мольна доля солі в охолодженому розчині. Відповідь: 16,18 г; 0,2.

166. Яку масу $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ необхідно додати до 100 мл 30,0% розчину сульфатної кислоти (ρ=1,22г/мл), щоб добути розчин, в якому масова частка сульфатної кислоти буде дорівнювати 4%? Чому дорівнює молярна концентрація еквіваленту розчину кислоти після реакції, якщо густина 4% H_2SO_4 дорівнює 1,025 г/мл. Відповідь: 82,65 г; 0,84 моль/л.

167. Відомо, що 100 мл оцтової кислоти розчинили в 1000 мл етилового спирту. Обчислити об'ємну долю та моляльну концентрацію оцтової кислоти в цьому розчині. Густина кислоти й спирту складає відповідно 1,049 і 0,789 г/мл. Відповідь:0,09; 2,22моль/кг.

168. Відомо, що 19,98 г $\boldsymbol{Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O}$ розчинили у воді й об'єм розчину довели до 600 мл. Обчислити молярну концентрацію й молярну концентрацію еквіваленту цього розчину.

Відповідь: 0,05 моль/л; 0,3 моль/л.

169. Відомо, що титр розчину $Sc(NO_3)_3$ дорівнює 2,31 г/мл. Обчислити об'єм калій ортофосфату з масовою концентрацією 3,4 г/л, що треба додати до 0,5 л розчину скандій нітрату, аби титр розчину останнього зменшився до 0,31 г/мл. Відповідь: 0,25 л.

170. Обчислити нормальність і титр розчину, у 3 л якого знаходиться 4,9 г $LaCl_3$. Відповідь: $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л; 1,63 мг/мл.

171. Обчислити масову концентрацію та молярну долю солі в 0,1М розчині алюміній нітрату. Густина цього розчину складає 1,014 г/мл.
Відповідь: 21,3 г/л. $1,81 \cdot 10^{-3}$.

172. Обчислити об'єм 0,5М розчину барій гідроксиду, який треба додати до 0,5 л 1,5М розчину сульфатної кислоти, щоб молярна кон-центрація лугу після повної нейтралізації кислоти знизилася до 0,1 моль/л. Чому дорівнює масова концентрація 0,1М розчину лугу? Об'ємом утвореної при нейтралізації води можна нехтувати. Відповідь: 0,5 л; $1,71 \cdot 10^{-2}$ г/мл.

173. Відомо, що органічна сполука ацетон змішується з водою в будь-яких співвідношеннях. Обчислити об'ємну та молярну долю ацетону в розчині, що утворюється при змішуванні 200 мл ацетону (ρ = 0,792 г/мл) і 300 мл води. Відповідь:0,4; 0,14.

174. За правилом адитивності об'єм розчину приблизно дорівнює сумі об'ємів розчинника та розчиненої речовини. Довести існування цього правила для 1 л 3,27М розчину оцтової кислоти у воді (густина 100%-ої кислоти – 1,049 г/мл). Відомо, що масова доля кислоти в цьому розчині складає 0,192. Чому дорівнює об'ємна доля кислоти у цьому розчині? Відповідь: 1015,5 мл; 0,19.

175. Який об'єм 0,5н. розчину барій гідроксиду треба додати до 0,2 л розчину ортофосфатної кислоти (титр розчину дорівнює 9,8) для його повної нейтралізації? Відповідь: 0,12 л.

5.2 Теорія електролітичної дисоціації

С. Арреніусом була запропонована гіпотеза іонізації для пояснення поведінки водних розчинів кислот, основ і солей, що не підпорядковувалися законам розведених розчинів. Вивчення електропровідності показало, що розчини вище зазначених речовин проводять електричний струм. За припущенням Арреніуса, причиною електропровідності розчинів є розклад молекул речовин, що розкладаються на іони − тобто на заряджені частинки.

Арениус Сванте Август (19.02.1859-02.10.1927) видатний шведський фізико-хімік та астрофізик. Вперше висунув припущення про розклад молекул на частки – іони. Що призводить до проходження електричного струму через розчин. Також розробив теорію електролітичної дисоціації та дослідження осмотичного тиску. У 1903 р. отримав Нобелевську премію з хімії «як факт особливого визнання теорії електролітичної дисоціації для розвитку хімії». Арреніус – вчений з дуже великим діапазоном інтересів у багатьох галузях: фізика (вивчення шарової блискавки, сонячної радіації, полярного сяйва тощо), імунохімія. Наприкінці життя отримав велику кількість нагород та премій.

У подальшому російський вчений І. Каблуков поєднав погляди С. Арреніуса та хімічну теорію розчинів Д. Менделєєва.

Позитивно заряджені частинки були названі ***катіонами***, негативно заряджені − ***аніонами***. Речовини, розчини яких проводять електричний струм, були названі ***електролітами***. Це кислоти, основи, солі. Речовини, розчини яких не проводять електричний струм, названі ***неелектролітами***. До них відносяться, наприклад, цукор, ацетон, бензол. Відсутність електропровідності пояснюється відсутністю іонів у розчинах цих речовин. Після експериментальної перевірки гіпотеза іонізації стала називатися ***теорією електролітичної дисоціації***.

Електролітичною дисоціацією називають розклад електроліту на іони при його розчиненні під дією полярних молекул розчинника.

У результаті дисоціації утворюються не вільні іони, а сольватовані, тобто оточені молекулами розчинника. Якщо роль розчинника відіграє вода, то

кажуть, що іони гідратовані. Кількісна оцінка здібності речовини розпадатися на іони називається ступінь дисоціації (**α**).

Ступінь дисоціації (**α**) − це доля молекул, які взяли участь у дисоціації, відносно до загальної кількості молекул електроліту в розчині.

$$\alpha = \frac{\text{число продисоційованих молекул}}{\text{загальне число молекул в розчині}}$$

Ступінь дисоціації виражається в долях одиниці або у відсотках. При повній дисоціації $\alpha = 1$, при частковій дисоціації $0 < \alpha < 1$ і для неелектролітів $\alpha = 0$. Залежно від значення ступеню дисоціації всі електроліти умовно поділяють на три групи:

1) сильні електроліти, якщо **α > 30%**;

2) електроліти середньої сили, якщо **3 < α < 30%**;

3) слабкі електроліти, якщо **α < 3%.**

Ступінь електролітичної дисоціації залежить від ряду факторів:

- природи розчиненого компоненту;
- природи розчинника;
- концентрації;
- температури;
- наявності однойменних іонів.

Для пояснення впливу природи розчиненої речовини і розчинника на проходження електролітичної дисоціації розглянемо механізм цього процесу для сполук із різним типом хімічного зв'язку, зокрема, речовин з іонним і ковалентним полярним зв'язком. При розгляді електролітичної дисоціації іонних сполук, наприклад NaCl, потрібно врахувати, що між іонами, розташованими на поверхні кристалу, і диполями води виникає більш сильна взаємодія ніж взаємодія між іонами речовини в кристалічній решітці. Внаслідок цього іони дифундують у розчинник, цілком при цьому гідратуючись (рис. 5.1).

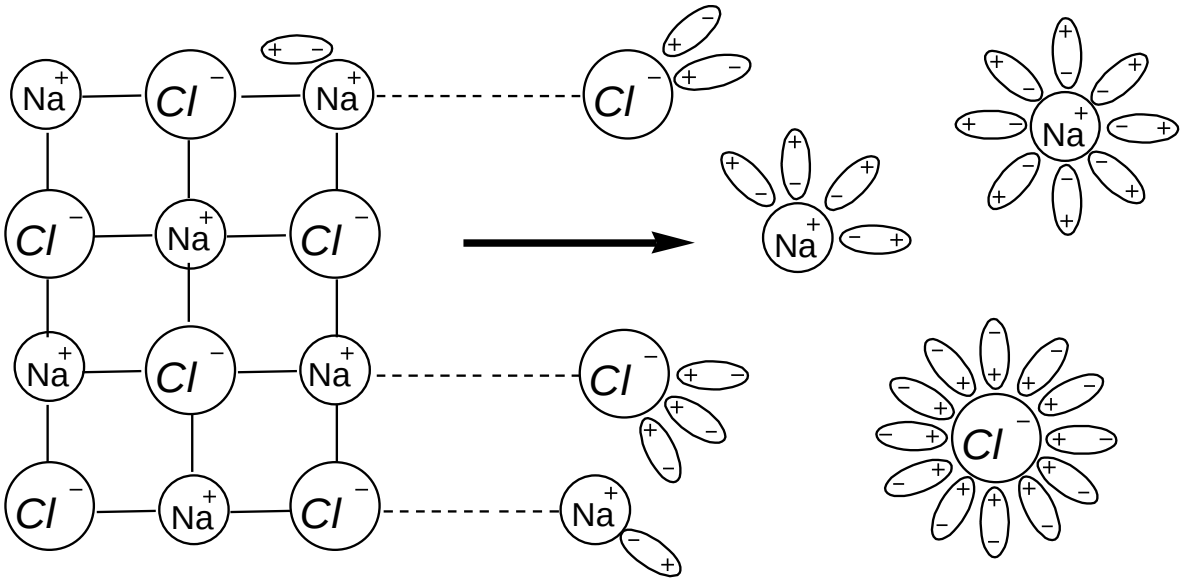


Рис 5.1 Схема процесу електролітичної дисоціації NaCl

На рисунку 5.1 зображена схема процесу електролітичної дисоціації, яка виражається наступним рівнянням:

$$NaCl \rightarrow Na^{+} + Cl^{-}$$

У розчинниках менш полярних, ніж вода, взаємодія диполів розчинника з іонами розчиненої речовини набагато слабша. Тому розклад молекул на іони в малополярних розчинниках (ефірі, бензолі) не спостерігається. Для розгляду можливості перебігу зворотнього процесу − ***моляризації*** (утворення з іонів недисоційованих молекул) − рекомендується скористатися законом Кулона, за яким сила взаємодії між частинками (***F***) залежить від диелектричної проникності середовища (***ε***):

$$F = \frac{q_1 q_2}{\varepsilon r^2},$$

де $\mathbf{q_1}$ і $\mathbf{q_2}$ − заряди частинок, а **r** − відстань між ними. Для води $\varepsilon = 81$, це значить, що у водному розчині сили притягання між іонами Na^+ та Cl^- у 81 раз менше, ніж у кристалі, де $\varepsilon = 1$. Звідси висновок: ***у водних розчинах іонних сполук утворення молекул (кристалічних структур) практично неможливе***

Всі іонні сполуки відносять до сильних електролітів, їх електролітична дисоціація протікає майже повністю.

Розглянемо електролітичну дисоціацію сполук з ковалентним полярним хімічним зв’язком на прикладі молекули HCl, в якій при розчиненні під впливом диполів води міцність зв’язків H–Cl буде зменшуватися; утвориться перехідний стан, що включає в себе диполь HCl з послабленим зв’язком H---Cl і орієнтовані навколо нього молекули води. Далі зв'язок H---Cl розривається і утворюються гідратовані іони H^+ і Cl^-.

Рівняння електролітичної дисоціації :

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

У випадку сполук з ковалентним полярним зв’язком необхідно врахувати можливість процесу моляризації. Ймовірність його буде тим більшою, чим міцніше зв’язані іони у вихідній молекулі, тобто чим менш полярний зв’язок у речовині, що розчиняється. У більшості випадків положення рівноваги між молекулярною формою речовини і його іонами у розчині залежить від співвідношення двох величин:

1) енергії зв’язку між атомами в молекулі (E_1)

2) енергії сольватацій цих молекул (E_2)

Якщо $E_1 < E_2$, то рівновага зміщена в бік процесу дисоціації, тобто речовина в розчині знаходиться у вигляді іонів і є сильним електролітом; і навпаки, якщо $E_1 > E_2$ то переважає процес молярізації, тобто речовина в розчині знаходиться переважно у виді молекул і відноситься до слабких електролітів.

Наприклад, при розчиненні ***HCl*** у воді переважає процес дисо-ціації, ***HCl*** − сильний електроліт; при розчиненні оцтової кислоти CH_3COOH у воді переважає процес моляризації, тому CH_3COOH − слабкий електроліт:

$$CH_3COOH \rightleftarrows H^+ + CH_3COO^-$$

При написанні рівняння дисоціації після формули речовини для сильного електроліту пишемо → , вказуючи на повноту проходження розкладу на іони, для слабкого електроліту пишемо $\rightleftarrows$, що вказує на зворотність такого процесу.

Ступінь дисоціації залежить від природи розчиненої речовини і визначається типом хімічного зв'язку**: *чим більше полярність зв'язку, тим у більшій мірі дисоціює речовина, тим більший ступінь її дисоціації.***

Речовини з іонним і ковалентним полярним зв'язком відносяться до сильних електролітів, з ковалентним малополярним зв'язком − до слабких електролітів, а речовини з неполярним зв'язком − до неелектролітів. Переважна більшість солей як неорганічних, так і органічних кислот відносяться до сильних електролітів. Виняток складають галогеніди меркурію(II) і кадмію, меркурій(II) ціанід, ферум(III) роданід. Кислоти й основи в залежності від природи хімічного зв'язку належать як до сильних, так і до слабких електролітів (табл. 5.1).

Таблиця 5.1

Залежність типу електроліту від характеру хімічного зв'язку

Тип хімічного зв'язку		
Іонний, ковалентний полярний	Ковалентний малополярний	Ковалентний неполярний
Електроліти		Неелектроліти
Сильні електроліти **α >30%**	Слабкі електроліти **α < 3%**	Неелектроліти **α = 0**
а) Водорозчинні солі б) Сильні кислоти (***HCl, HBr, HI, H_2SO_4, HNO_3, $HClO_4$*** та ін.) в) Луги (***LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, FrOH, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ba(OH)_2$, TlOH***)	а) Деякі солі (***$HgCl_2$, $PbCl_2$, $Hg(CN)_2$, $Fe(CSN)_3$***) б) Слабкі кислоти (***HClO, H_2S, H_2SO_3, H_2SiO_3, CH_3COOH, HCN*** та ін) в) Слабкі основи (***NH_4OH, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$*** та ін.)	а) Прості речовини б) Більшість органічних сполук (крім органічних кислот, основ, спиртів).

При складанні рівняння електролітичної дисоціації, необхідно звернути увагу на характер хімічного зв'язку в речовині. При розчиненні речовин у воді

електролітична дисоціація відбувається в першу чергу за місцем іонного або сильно полярного зв’язку, розрив мало полярних або не полярних зв’язків не відбувається. З цього виходить, що встановлення характеру зв’язку в такій сполуці є важливим. У гідроксидах, що містять угрупування Е−О−Н, при електролітичній дисоціації може відбуватися розрив зв'язку Е−О або зв’язку О−Н. Напрямок дисоціації залежить від відносної полярності цих зв’язків, а полярність зв’язку визначається природою елементу Е. Якщо елемент утворює багатозарядні іони з малим радіусом, то в гідроксиді зв’язок $E — O$ є малополярним, а зв’язок $O — H$ більш полярним. Тому при дисоціації гідроксиду такого типу відривається протон H^+, і даний гідроксид виявляє кислотні властивості, наприклад:

$$HClO_4 \rightarrow H^+ + ClO_4^-,$$

$$HBrO \rightleftarrows H^+ + BrO^-.$$

Гідроксиди такого характеру утворюють елементи VII, VI та V груп періодичної системи, виявляючи високий ступінь окиснення.

Навпаки, у випадку елементів, що утворюють низькозарядні іони з великим радіусом, полярність зв’язку $O — H$ виявляється більшою, у порівнянні з полярністю зв’язку $E — O$. При дисоціації гідроксидів цих елементів відривається група OH^-, тобто дані гідроксиди виявляють основні властивості, наприклад:

$$KOH \rightarrow K^+ + OH^-,$$

$$Ba(OH)_2 \rightarrow Ba^{2+} + 2OH^-.$$

Гідроксиди основного характеру утворюють лужні та лужноземельні елементи, а також деякі метали в низьких ступенях окиснення.

При дисоціації середніх солей, де найбільший полярний зв’язок між іонами металу та кислотним залишком, у розчинах утворяться катіони металу й аніони кислотних залишків, наприклад:

$$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-},$$

$$AlCl_3 \rightarrow Al^{3+} + 3Cl^-.$$

При дисоціації кислих і основних солей, крім катіонів металу й аніонів кислотного залишку, в розчинах утворяться ще, протони H^+ і гідроксильні іони OH^- відповідно. Наприклад, у розчині кислої солі натрій гідрогенкарбонату спочатку відбувається повна дисоціація за місцем іонного зв'язку, потім часткова дисоціація за місцем полярного зв'язку:

$$NaHCO_3 \rightarrow Na^+ + HCO_3^-,$$

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-}.$$

Дисоціацію основної солі − купрум(II) гідроксохлориду можна зобразити такими рівняннями:

$$CuOHCl \rightarrow CuOH^+ + Cl^-,$$

$$CuOH^+ \rightleftarrows Cu^{2+} + OH^-.$$

В усіх рівняннях електролітичної дисоціації сума зарядів іонів у продуктах дорівнює сумі зарядів у вихідних речовинах.

5.3 Вплив природи розчинника, концентрації і температури на ступінь дисоціації

Варто враховувати ***вплив природи розчинника*** на ступінь дисоціації, бо поведінка розчиненої в ньому речовини змінюється залежно від вибору розчиника. Що менша діелектрична проникність розчинника, то більші сили притягання між іонами (закон Кулона) і менша енергія сольватації. Отже, зменшення діелектричної проникності розчинника зменшує ступінь дисоціації. Наприклад, гідроген хлорид, розчинений у воді ($\varepsilon = 81$) − сильний електроліт, в етиловому спирті ($\varepsilon = 27$) − слабкий електроліт, а в CS_2 ($\varepsilon = 2{,}6$) − неелектроліт.

Для з'ясовуванні ***впливу концентрації*** на ступінь електролітичної дисоціації розглянемо дисоціацію слабкого електроліту − оцтової кислоти CH_3COOH:

$$CH_3COOH \rightleftarrows CH_3COO^- + H^+.$$

У цій рівноважній системі наявні молекули та іони**.** Якщо розбавити розчин, то в перший момент концентрація всіх частинок (молекул та іонів) зменшиться. Але за принципом Ле Шательє при зміні умов у рівноважній системі повинна відбутися зміна рівноваги в напрямку процесу зменшення

такого впливу. Тому при розведенні рівновага зміститься в бік процесу**,** що йде зі збільшенням концентрації частинок, тобто в напрямку процесу дисоціації. Отже, при розведенні ступінь дисоціації електролітів збільшується.

Розглядаючи ***вплив температури*** на ступінь дисоціації, варто врахувати, що розрив хімічних зв'язків при дисоціації, потребує затрати енергії, а при утворенні гідратів енергія виділяється. Тому тепловий ефект процесу дисоціації буде дорівнювати сумі цих двох теплових ефектів. У більшості випадків енергія гідратації менша за енергію зв'язку, тому електролітична дисоціація є ендотермічним процесом, а при збільшенні температури ступінь дисоціації збільшується.

На дисоціацію слабких електролітів ***впливають одноіменні іони.***

У результаті дисоціації слабкого електроліту в розчині встановлюється рівновага (між молекулами та іонами), яку можна зсунути, змінюючи концентрацію іонів: збільшення концентрації одного з іонів утворених за рахунок дисоціації даного електроліту, призводить до зсуву рівноваги у бік недисоційованих молекул і одночасного зменшення концентрації іншого іона. Наприклад, якщо в розчин оцтової кислоти CH_3COOH, у якому встановлена рівновага, додати відповідну натрієву сіль CH_3COONa, то в розчині різко зросте концентрація іонів CH_3COO^- (це пов'язано з тим, що CH_3COONa − сильний електроліт). Рівновага дисоціації кислоти, у відповідності з принципом Ле Шательє, зміститься у бік недисоційованих молекул. Таким чином, ***якщо в розчин слабкого електроліту додати сильни електроліт з одноіменним іоном, то ступінь дисоціації слабкоо електроліту зменшується.***

5.4 Константа дисоціації

Крім ступеня дисоціації (α) для електролітів є інша кількісна характеристика процесу дисоціації − константа дисоціації ($К_{дис.}$), яка є по суті константою рівноваги.

Наприклад, слабка кислота HCN дисоціює згідно з рівнянням:

$$HCN \rightleftarrows H^+ + CN^-.$$

Константа рівноваги цього процесу і є константою дисоціації:

$$K_{дис}=\frac{[H^+]\cdot[CN^-]}{[HCN]}=7{,}9\cdot10^{-10}$$

У чисельнику цього виразу − концентрації іонів, а в знаменнику − концентрація недисоційованих молекул. Як наслідок, що слабший даний електроліт, то меншою повинна бути рівноважна концентрація його іонів у розчині, і меншим значення константи дисоціації. Навпаки, що сильніший електроліт, то більше значення $\mathbf{K_{дис}}$.

Константа дисоціації є найважливішою характеристикою електролітів бо на відміну від ступеня дисоціації при будь-якій температурі не залежить від концентрації. Значення констант дисоціації різних електролітів наводяться в довідниках. Для визначення сили електроліту потрібно відшукати в довідника константу дисоціації цієї сполуки. Умовно вважають: якщо $K_{дис} > 10^{-3}$, то даний електроліт сильний, якщо $K_{дис} < 10^{-5}$, то електроліт слабкий. В інтервалі між цими значеннями знаходяться розміри констант дисоціації електролітів середньої сили.

Багатоосновні слабкі кислоти й багатокислотні слабкі основи дисоціюють за стадіями і кожна стадія характеризується своєю константою дисоціації. Наприклад, для триосновної ортофосфатної кислоти необхідно записати три рівняння дисоціації:

1. $H_3PO_4 \rightarrow H^+ + H_2PO_4^-$ $\qquad K_{дис1}=\frac{[H^+]\cdot[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]}=7{,}6\cdot10^{-3}$

2. $H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-}$ $\qquad K_{дис2}=\frac{[H^+]\cdot[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]}=6{,}2\cdot10^{-8}$

3. $HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-}$ $\qquad K_{дис3}=\frac{[H^+]\cdot[PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]}=4{,}2\cdot10^{-13}$

Перша константа дисоціації завжди більша, ніж наступні, бо відрив заряджених частинок (H^+ від кислот та OH^- від основ) відбувається легше від нейтральної молекули, ніж від протилежно зарядженого іона.

5.5 Зв'язок ступеня дисоціації та константи дисоціації (закон розведення В.Оствальда)

Між ступенем дисоціації та константою дисоціації існує залежність, що виражена в ***законі розведення***. Якщо позначити загальну концентрацію слабкого електроліту, наприклад кислоти HA, через **C** (моль/л), то концентрація іонів H^+ і A^- дорівнює: $[H^+]=[A^-]=\alpha \cdot C$, а концентрація недисоційованої частини електроліту дорівнює $(C-\alpha C)$ моль/л. Тоді константа дисоціації:

$$K=\frac{[H^+]\cdot[A^-]}{[HA]}=\frac{C\alpha \cdot C\alpha}{C(1-\alpha)}=\frac{C\alpha^2}{1-\alpha}.$$

У випадках, коли ступінь дисоціації $\alpha < 0{,}1$, можна прийняти, що $(C-\alpha C) \approx C$, або $1-\alpha \approx 1$. Тоді

$$K=C\alpha^2,$$

$$\alpha=\sqrt{\frac{K}{C}}.$$

Ці вирази являють собою **закон *розведення Оствальда***. Внаслідок цього закону зменшенні концентрації слабкого електроліту в 100 разів його ступінь дисоціації збільшується приблизно в 10 разів.

Оствальд Вільгельм Фрідріх (2.09.1853-4.04.1932) німецький фізико-хімік. Основні наукові праці присвячені розвитку теорії електролітичної дисоціації. Встановив зв'язок електропро-відності розчинів кислот зі ступенем їх електролітичної дисоціації (1884). Розробив спосіб встановлення основності кислот за електропровідністю їх розчинів. Описав закон роз-ведення. Запропонував розглядати реакції аналітичної хімії як взаємодію між іонами (1894). Також досліджував питання хімічної кінетики та каталізу, розробив основи каталітичного окиснення аміаку. У 1909 р. став Нобелевським лауреатом. Заснував першу в світі кафедру фізичної хімії. У 1887 р. разом з Я. Вант-Гоффом заснував «Журнал фізичної хімії»

Закон розведення може бути застосований тільки для розведених розчинів слабких електролітів.

5.6 Амфотерність

Амфотерні гідроксиди є слабкими кислотами і слабкими основами, тому вони теж дисоціюють постадійно. Наприклад, дисоціацію галій гідроксиду, який є дуже близьким до ідеальної амфотерності, можна представити такою схемою:

$$Ga(OH)_3 = H_3GaO_3$$

Основний механізм	**Кислотний механізм**
$Ga(OH)_3 \rightleftarrows Ga(OH)_2^+ + OH^-$	$H_3GaO_3 \rightleftarrows H^+ + H_2GaO_3^-$
$Ga(OH)_2^+ \rightleftarrows Ga(OH)^{2+} + OH^-$ $K_2=2\cdot10^{-11}$	$H_2GaO_3^- \rightleftarrows H^+ + HGaO_3^{2-}$ $K_2=5\cdot10^{-11}$
$Ga(OH)^{2+} \rightleftarrows Ga^{+3} + OH^-$ $K_3=4\cdot10^{-12}$	$HGaO_3^{2} \rightleftarrows H^+ + GaO_3^{3-}$ $K_3=2\cdot10^{-12}$

У залежності від умов (концентрації іонів H^+ і OH^-) ці рівноваги можуть бути зміщені в бік катіонної форми (Ga^{3+}) або аніонної форми (GaO_3^{3-}).

Наприклад, якщо до розчину $Ga(OH)_3$, в якому встановилась рівновага додавати сильну кислоту, то за принципом Ле Шательє відбудеться зсув всіх рівноваг у бік процесу, що зменшує концентрацію іонів гідрогену, тобто в напрямку дисоціації гідроксиду галію за основним механізмом:

$$Ga(OH)_3 + HCl \rightleftarrows Ga(OH)_2Cl + H_2O,$$

$$Ga(OH)_2Cl + HCl \rightleftarrows Ga(OH)Cl_2 + H_2O,$$

$$Ga(OH)Cl_2 + HCl \rightleftarrows GaCl_3 + H_2O.$$

Навпаки, при додаванні еквівалентної кількості лугу, рівноваги дисоціації зміщуються в бік процесу зменшення концентрації гідроксильних іонів, тобто в напрямку дисоціації галій гідроксиду за кислотним механізмом:

$$Ga(OH)_3 + 3\,NaOH \rightleftarrows Na_3GaO_3 + 3\,H_2O.$$

Якщо елемент утворює амфотерний гідроксид, то в кислому середовищі стійка ***катіонна форма***, а в лужному середовищі − ***аніонна форма***.

5.7 Електролітична дисоціація води.
Іонний добуток води. Водневий показник (pH)

Вода є слабким електролітом і для неї справедливим є рівняння електролітичної дисоціації:

$$2H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + OH^-.$$

За рахунок дисоціації навіть очищена вода має незначну електропровідність. Протон існує у водних розчинах як іон оксонію H_3O^+, але в рівняннях цю частку позначають як H^+:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-.$$

Константа дисоціації води при 22˚С складає:

$$K_д = \frac{[H^+]\cdot[OH^-]}{[H_2O]} = 1{,}8\cdot10^{-16},$$

де

$$[H_2O] = \frac{m}{M\cdot V} = \frac{1000}{18\cdot1} = 55{,}55 \text{ моль/л}.$$

Тому

$$[H^+]\,[OH^-] = K_д\,[H_2O] = 1{,}8\cdot10^{-16} \bullet 55{,}55 = 1\cdot10^{-14}.$$

Отриманий вираз є дуже важливим, має назву ***іонний добуток води*** і позначається **Kw.**

$$Kw = [H^+]\,[OH^-] = 10^{-14}$$

У будь-яких розведених водних розчинах (нейтральних, кислих і лужних) добуток концентрацій протонів і гідроксильних іонів при даній температурі є сталою величиною, що дозволяє знаючи значення однієї з цих концентрацій розраховувати іншу.

З підвищенням температури величина іонного добутку води, за принципом Ле Шательє, збільшується, бо процес дисоціації води є ендотермічним.

У будь-якому розчині можна кількісно охарактеризувати середовище, вказуючи тільки концентрацію одного типу іонів (найчастіше H^+). На практиці використовувати абсолютні величини концентрацій незручно, тому

користуються негативними десятковими логарифмами концентрацій іонів H^+ і OH^-. Впроваджено поняття про водневий показник (***pH***) і гідроксильний показник (***pOH***):

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

Із виразів K_W, ***pH*** та ***pOH*** виходить, що

$$pH + pOH = 14$$

Якщо до розчину додати кислоту, то при цьому збільшується $[H^+]$, а $[OH^-]$ зменшується у стільки ж разів за рахунок зміщення рівноваги дисоціації води.

Приклад 1. Розрахувати молярну концентрацію іонів $[H_3O^+]$ і $[OH^-]$ в 1%-ому розчині сульфатної кислоти (ρ=1,005 г/мл) та визначити величини pH і pOH цього розчину.

Розв'язок. Вважатимемо, що об'єм цього розчину дорівнює 1 л. Тоді маса сульфатної кислоти в цьому розчині буде дорівнювати:

$$m(H_2SO_4) = \frac{V(р-ну\ H_2SO_4) \cdot \rho \cdot \omega\%}{100\%},$$

де $V(р-ну\ H_2SO_4)$ – об'єм розчину, мл;

ρ – густина цього розчину, г/мл;

ω – масова частка розчину в %.

Тоді:

$$m(H_2SO_4) = \frac{1000 \cdot 1{,}005 \cdot 1}{100} = 10{,}05 \text{ г.}$$

Визначаємо, чому дорівнює молярна концентрація еквівалента цього розчину:

$$C_н(р-ну\ H_2SO_4) = \frac{m(H_2SO_4)}{M_{ек}(H_2SO_4) \cdot V},$$

де $M_{ек}(H_2SO_4)$ – молярна маса еквівалента цієї кислоти, г/моль;

V – об'єм розчину кислоти, л;

Звідси:

$$C_н(р\text{-ну } H_2SO_4) = \frac{10{,}05}{49{,}04 \cdot 1} = 0{,}205 \text{ моль/л.}$$

Визначаємо концентрації іонів H_3O^+ і OH^- в цьому розчині:

$$[H_3O^+] = C_н(р\text{-ну } H_2SO_4) = 2{,}05 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$$

$$[OH^-]=\frac{K_w}{[H^+]}=\frac{1\cdot10^{-14}}{2{,}05\cdot10^{-1}}=4{,}88\cdot10^{-13}\ моль/л$$

і після цього визначаємо величини pH і pOH:

pH = –lg[H_3O^+] = –lg(2,05·10^{-1}) = 1 – lg2,05 = 1 – 0,31 = 0,69;

pOH = 14 –0,69 = 13,31.

Приклад 2. Величина pOH розчину деякої сильної основи дорівнює 2,02. У скільки разів треба розвести цей розчин водою, щоб pOH збільшилося до 2,72?

Розв'язок. Розрахуємо молярну концентрацію іонів OH^- у розчині, що відповідає величинам 2,02 і 2,72.

–lg[OH^-]$_1$=2,02 або lg[OH^-]$_1$= –2,02; [OH^-]$_1$ = 9,55·10^{-3}моль/л,

–lg[OH^-]$_2$=2,72 або lg[OH^-]$_2$= –2,72; [OH^-]$_2$ = 1,91·10^{-3}моль/л,

Після цього знайдемо відношення $\frac{[OH^-]_1}{[OH^-]_2}=\frac{9{,}55\cdot10^{-3}}{1{,}91\cdot10^{-3}}=5$

Тому вихідний розчин основи треба розвести в 5 разів, щоб збільшити величину pOH з 2,02 до2,72.

Приклад 3. Відомо, що у 1 л за нормальних умовах знаходиться 3,43 г барій гідроксиду. Розрахувати концентрацію іонів OH^- і H_3O^+ у цьому розчині й визначити величини pH та pOH цього розчину.

Розв'язок. Визначаємо, чому дорівнює молярна концентрація еквівалента цього розчину (див. розв'язок прикладу 1):

$$C_н(Ba(OH)_2)=\frac{m(Ba(OH)_2)}{M_{екв}(Ba(OH)_2)\cdot V}=\frac{3{,}43}{85{,}67\cdot1}=4\cdot10^{-2}\ моль/л,$$

тому [OH^-] = 4·10^{-4}, а концентрація іонів оксонію:

$$[H_3O^+]=\frac{K_w}{[OH^-]}=\frac{1\cdot10^{-14}}{4\cdot10^{-2}}=2{,}5\cdot10^{-13}\ моль/л.$$

Визначаємо величини pH і pOH:

$$pH=-lg[H^+]=-\lg(2{,}5\cdot10^{-13})=12{,}6;$$

$$pOH=14-pH=14-12{,}6=1{,}4.$$

Приклад 4. Розрахувати молярні концентрації іонів у 0,03 М розчині K_3PO_4 і 0,05 М розчині $AlCl_3$.

Розв'язок. Обидві солі є добре розчинними у воді сполуками і відносяться до сильних електролітів:

$$K_3PO_4 \rightarrow 3K^+ + PO_4^{3-},$$

$$AlCl_3 \rightarrow Al^{3+} + 3Cl^-.$$

Тому молярні концентрації іонів, утворені внаслідок електролітичної дисоціації будуть дорівнювати:

$[K^+] = 3 \cdot C_M(K_3PO_4) =$ 0,09 моль/л;

$[PO_4^{3-}] = C_M(K_3PO_4) =$ 0,03 моль/л;

$[Al^{3+}] = C_M(AlCl_3) =$ 0,05 моль/л;

$[Cl^-] = 3 \cdot C_M(AlCl_3) =$ 0,15 моль/л.

5.8 Іонообмінні реакції

Згідно з теорією електролітичної дисоціації, всі реакції у водних розчинах електролітів є реакціями між іонами. Вони мають назву ***іонних реакцій***, а рівняння цих реакцій – ***іонних рівнянь***. Вони простіші, ніж рівняння реакцій, записаних у молекулярній формі, і мають більш загальний характер. Наприклад, реакція взаємодії ферум(III) хлориду з натрій гідроксидом у молекулярній формі має вигляд:

$$FeCl_3 + 3NaOH \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NaCl,$$

а у скороченому вигляді:

$$Fe^{3+} + 3OH^- \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow.$$

Як видно з цього рівняння, суть такої реакції зводиться до взаємодії іонів Fe^{3+} і OH^-, внаслідок чого утворюється осад ферум(III) гідроксиду.

Наступну реакцію записати в скороченому іонному вигляді не виявляється можливим, тому що з точки зору електролітичної дисоціації ця реакція не відбувається:

$$NaCl + KNO_3 \rightarrow NaNO_3 + KCl,$$

$$Na^+ + Cl^- + K^+ + NO_3^- \neq Na^+ + NO_3^- + K^+ + Cl^-.$$

Однак внаслідок випарювання цього розчину виникатимуть нові хімічні зв'язки між іонами і утвориться суміш чотирьох солей: хлориди і нітрати натрію і калію.

Якщо при проходженні іонних реакції не відбувається зміна зарядів іонів, то реакції мають назву ***іонно-обмінних***. Такі реакції стають незворотніми, якщо у взаємодію вступають сильні електроліти, а продуктами їх взаємодії є або осади:

$$BaCl_2 + Na_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NaCl,$$

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow,$$

або малорозчинні у воді газоподібні речовини:

$$Na_2S + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2S\uparrow,$$

$$S^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2S\uparrow,$$

або слабкі електроліти:

$$NaOH + HCl \rightarrow NaCl + H_2O,$$

$$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O.$$

Іонно-обмінні реакції можуть бути і зворотніми, якщо у взаємодію зі слабким електролітом вступає сильний електроліт:

$$CH_3COOH + NaOH \rightleftarrows CH_3COONa + H_2O,$$

$$CH_3COOH + OH^- \rightleftarrows CH_3COO^- + H_2O.$$

У цьому випадку після досягнення рівноваги в розчині одночасно будуть існувати чотири речовини: оцтова кислота, натрій ацетат, натрій гідроксид і вода.

5.9 Гідроліз солей

Досвід показує, що розчини середніх солей мають лужну, кислу або нейтральну реакцію, хоча до складу цих солей не входять ні водневі, ні гідроксильні іони. Пояснення цього факту слід шукати у взаємодії іонів солі з водою.

Гідроліз – це взаємодія солей з водою. Гідроліз є окремим випадком процесу сольволізу − обмінного розкладу розчиненої речовини та розчинника. Крім того, гідроліз можна визначити як зворотню реакцію нейтралізації:

$$H_2CO_3 + 2\,NaOH \rightleftarrows Na_2CO_3 + 2\,H_2O,$$

$$H_2CO_3 + 2\,OH^- \rightleftarrows CO_3^{2-} + 2\,H_2O.$$

Гідроліз завжди проходить за іоном слабкого електроліту. Розглянемо механізм гідролізу різних типів солей.

1. Гідроліз солі, утвореної слабкою кислотою та сильною основою, проходить за аніоном кислоти.

$$Na_2CO_3 \rightarrow 2Na^+ + CO_3^{2-}$$

.I стадія $CO_3^{2-} + HOH \rightleftarrows HCO_3^- + OH^-$ лужне середовище (pH>7)

В молекулярному вигляді:

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightleftarrows NaHCO_3 + NaOH$$

II стадія $HCO_3^- + HOH \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^-$

$$NaHCO_3 + NaOH \rightleftarrows H_2CO_3 + NaOH$$

Зазвичай друга та всі наступні стадії гідролізу проходять лише за наявності додаткових чинників. Сильніше гідролізує сіль більш слабкої кислоти. Що менше $К_д$ кислоти, то більш слабким електролітом є ця речовина і більлш сильно гідролізує відповідна сіль.

2. Гідроліз солі, утвореної сильною кислотою та слабкою основою, проходить за катіоном основи.

$$Al_2(SO_4)_3 \rightarrow 2\,Al^{3+} + 3\,SO_4^{2-}$$

I стадія $Al^{3+} + HOH \rightleftarrows AlOH^{2+} + H^+$ середовище кисле (pH<7)

У молекулярному вигляді:

$$Al_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,AlOHSO_4 + H_2SO_4$$

II стадія $AlOH^{2+} + HOH \rightleftarrows Al(OH)_2^+ + H^+$

$$2\,AlOHSO_4 + 2\,H_2O \rightleftarrows (Al(OH)_2)_2SO_4 + H_2SO_4$$

III стадія $Al(OH)_2^+ + HOH \rightleftarrows Al(OH)_3 + H^+$

$$(Al(OH)_2)_2\,SO_4 + 2\,H_2O \rightleftarrows 2\,Al(OH)_3 + H_2SO_4$$

Сильніше гідролізує сіль більш слабкої основи. Щоб визначити, яка основа є більш слабким електролітом, порівняємо ДР основ. Чим менше ДР, тим слабшим електролітом є основа, тим сильніше проходить процес гідролізу відповідної солі.

3. Гідроліз солі, утвореної сильною кислотою та сильною основою, не відбувається

NaCl+HOH ≠ немає реакції, pH=7 середовище нейтральне.

4. Гідроліз солі, утвореної слабкою кислотою та слабкою основою

Наприклад**, $Al_2(CO_3)_3$**

Такі солі гідролізують націлo одразу (в одну стадію). Цей процес є незворотнім

$$Al_2(CO_3)_3 + 6\ H_2O \rightarrow 2\ Al(OH)_3 + 3\ H_2CO_3,\ pH \approx 7.$$

У цьому випадку середовище залежить від того, який електроліт є сильнішим: кислота чи основа.

Оскільки гідроліз відбувається майже миттєво, то такі солі зазвичай не можливо отримати у розчині:

$$3Na_2CO_3 + Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3CO_2 + 3Na_2SO_4,$$

$$2Al^{3+} + 3CO_3^{2-} + 3H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 + 3CO_2.$$

Якщо у таблиці розчинності біля певної солі стоїть прочерк, це переважно означає, що таку сіль не можна отримати в розчині, тому що вона підлягає миттєвому гідролізу. Продуктами такої реакції будуть відповідні основа та кислота, від яких мала б утворитися ця сіль.

5.10 Добуток розчинності. Умови утворення осаду

Між насиченим при деякій температурі водним розчином малорозчинного сильного електроліту МА та його осадом встановлюється стан гетерогенної хімічної рівноваги:

$$M_nA_m \rightleftharpoons nM^{m+} + mA^{n-}$$

осад насичений розчин

Стан рівноваги такої системи за законом діючих мас залежить тільки від концентрації іонів і кількісно характеризується константою, яку називають ***добутком розчинності (ДР):***

$$ДР = [M^{m+}]^n [A^{n-}]^m$$

Добуток розчинності являє собою добуток рівноважних концентрацій іонів, малорозчинної солі, у ступенях, які дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні дисоціації. Значення ДР при 25ºС можна знайти в довідковій літературі та для ряду малорозчинних солей вони наведені в довідковому матеріалі.

Знаючи ДР малорозчинного електроліту, можна обчислити його ***розчинність*** (**s**, моль/л, г/л). Для цього необхідно:

1. Записати рівняння хімічної рівноваги між осадом та іонами в розчині.
2. Записати вираз для добутку розчинності.
3. Знайти зв'язок між добутком розчинності й розчинністю.

У загальному випадку для малорозчинного електроліту МА рівновага між осадом та іонами в розчині має вигляд:

$$M_nA_m \rightleftarrows nM^{m+} + mA^{n-}$$

При цьомуДР дорівнює: ДР=$[M^{m+}]^n[A^{n-}]^m$

При розчиненні ***s*** молей даної солі утвориться ***n*** іонів M^{m+} и ***m*** іонів A^{n-}. Підставивши концентрації іонів M^{m+} и A^{n-} в рівняння для ДР, одержуємо зв'язок між ДР і розчинністю ***s***:

$$ДР=(ns)^n(ms)^m$$

Утворення осаду відбувається лише в тому випадку, коли добуток реальних концентрацій іонів у розчині більше табличного значення ДР за даної температури і триває поки ці величини не стануть рівними, тобто коли в системі буде досягнуто рівноваги. Таким чином, у загальному випадку ***умову утворення осаду*** можна виразити наступним рівнянням:

$$[M^{m+}]^n[A^{n-}]^m \geq ДР$$

Завдання для самоконтролю.

176. Колба заповнена сухим хлороводнем (н.у.). Потім цю колбу повністю заповнили водою, в якій газ миттєво розчинився. Визначте молярну концентрацію розчину утвореної кислоти і pH цього розчину, якщо його густина дорівнює 1 г/мл. Відповідь: $4\cdot10^{-2}$ моль/л; pH=1,4.

177. Обчислити молярну концентрацію еквіваленту розчину сильної кислоти, якщо pH цього розчину дорівнює 3,03. Як змінюється pH цього розчину, якщо його розвести водою втричі. Відповідь: $1{,}45\cdot10^{-4}$ моль-екв/л; 4,32.

178. Змішали 1 л розчину сильної основи с pH=12 з 2 л розчину цієї основи з pH=10. Обчислити pH розчину, який утворюється після змішування. Відповідь: 11,53.

179. Виходячи з величин $К_д$ відповідних кислот: азидної $К_д=2\cdot10^{-5}$; тетраборатної $К_{д1}=1{,}8\cdot10^{-4}$, $К_{д2}=2\cdot10^{-8}$; броматної $К_д=2\cdot10^{-1}$, написати рівняння дисоціації цих сполук. До якого типу електролітів відносяться ці кислоти?

180.* нітритна $К_д = 5{,}1\cdot10^{-4}$; гіпохлоритна $К_д = 5\cdot10^{-8}$; карбонатна $К_{д1} = 4{,}4\cdot10^{-7}$, $К_{д2} = 5{,}6\cdot10^{-11}$

181.* гіпобромітної $К_д=2{,}2\cdot10^{-9}$; ортованадатної $К_{д1}=1{,}8\cdot10^{-4}$, $К_{д2}=3{,}2\cdot10^{-10}$, $К_{д3}=4\cdot10^{-15}$, метавольфраматної $К_{д1}=6{,}3\cdot10^{-3}$, $К_{д2}=2\cdot10^{-4}$

182.* ортогерманатної $К_{д1}=7{,}9\cdot10^{-10}$, $К_{д2}=2\cdot10^{-13}$; хлороцтової $К_д=5\cdot10^{-2}$; йодатної $К_д=1{,}7\cdot10^{-1}$

*** див. умову завдання № 179**.

183. Виходячи з величин $К_д$ відповідних основ: амоній гідроксид $К_д=1{,}76\cdot10^{-5}$; літій гідроксиду $К_д =6{,}8\cdot10^{-1}$ написати рівняння дисоціації цих сполук. До якого типу електролітів відносяться ці основи?

184. Написати рівняння електролітичної дисоціації наступних солей: натрій періодату, калій ортосилікату, барій тіоцианату. До якого типу електролітів відносяться ці солі?

185.* натрій манганату, кальцій форміату, амоній карбонату.

186.* калій дігідрогенортоарсенату, $К_{д2}$ і $К_{д3}$ відповідної кислоти дорівнює $1{,}7\cdot10^{-7}$ і $2{,}95\cdot10^{-12}$, натрій гідрогенселеніту $К_{д2}$ відповідної кислоти дорівнює $3{,}2\cdot10^{-9}$, амоній гідрогенсульфіду $К_{д2}$ відповідної кислоти дорівнює $2{,}5\cdot10^{-13}$,

187.* натрій гідрогентелуриту, $К_{д2}$ відповідної кислоти дорівнює $1{,}8\cdot10^{-8}$, калій гідрогентелуриду $К_{д2}$ відповідної кислоти дорівнює $6{,}9\cdot10^{-13}$, амоній гідрогентіосульфату $К_{д2}$ відповідної кислоти дорівнює $1{,}9\cdot10^{-2}$,

188.* кальцій гідроксонітрату, $К_{д2}$ відповідної основи дорівнює $4\cdot10^{-2}$, барій гідроксонітриту $К_{д2}$ відповідної основи дорівнює $2{,}3\cdot10^{-1}$, плюмбум(II) гідроксоацетату, $К_{д2}$ відповідної основи дорівнює $3\cdot10^{-8}$,

*** див. умову завдання № 183.**

189. Складіть по два молекулярні рівняння для реакцій, що виражаються наступними іонно-молекулярними рівняннями:

$$Ba^{2+}+SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4;$$

$$2Ag^{+}+ SO_4^{2-} \rightarrow Ag_2SO_4;$$

$$2Bi^{3+}+3H_2S \rightleftarrows Bi_2S_3+6H^{+}.$$

190*. $Cu^{2+}+2OH^{-} \rightarrow Cu(OH)_2$

$Co^{2+}+H_2S \rightleftarrows CoS\downarrow+2H^{+}$

$ZnS + 2H^{+} \rightleftarrows Zn^{2+}+ H_2S$

191*. $FeS+2H^{+} \rightleftarrows Fe^{2+}+H_2S$

$2H_2PO_4^{-}+3Ca^{2+}\rightarrow Ca_3(PO_4)_2+ 4H^{+}$

$Ca^{2+}+2F^{-} \rightarrow CaF_2\downarrow$

192*. $Sb_2S_3+6H^{+} \rightleftarrows 2Sb^{3+} + 3H_2S\uparrow$

$HSO_4^{-} + OH^{-} \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$

$Pb^{2+} + 2Cl^{-} \rightarrow PbCl_2\downarrow$

193*. $Ca_3P_2 + 6H^{+} \rightleftarrows 3Ca^{2+} + 2PH_3\uparrow$

$Ca^{2+} + HCO_3^{-} + OH^{-} \rightarrow CaCO_3+ H_2O$

$Hg^{2+} + CrO_4^{2+} \rightarrow HgCrO_4\downarrow$

194*. $Mg_2Si + 4H^{+} \rightleftarrows 2Mg^{2+} + SiH_4\uparrow$

$HSO_3^{-} + OH^{-} \rightarrow SO_3^{2-} + H_2O$

$Ag^{+} + Br^{-} \rightarrow AgBr\downarrow$

195*. $Zn_3As_2 + 6H^{+} \rightleftarrows 3Zn^{2+} + 2AsH_3\uparrow$

$Al(OH)_3+3H^{+} \rightleftarrows Al^{3+} +3H_2O$

$2Ag^{+} + S_2O_3^{2-} \rightarrow Ag_2S_2O_3\downarrow$

196*. $CaC_2+2H^{+} \rightleftarrows Ca^{2+} + C_2H_2\uparrow$

$HCO_3^{-} + H^{+} \rightarrow H_2CO_3$

$Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS\downarrow$

197*. $CaCO_3+2H^{+} \rightleftarrows Ca^{2+} + CO_2\uparrow$

$HPO_4^{2-} + H^{+} \rightarrow H_2PO_4^{-}$

$Ni^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow NiCO_3\downarrow$

198*. $NiS + 2H^{+} \rightleftarrows Ni^{2+} + H_2S$

$PO_4^{3-} + 3Ag^{+} \rightarrow Ag_3PO_4$

$Zn^{2+} + S^{2-} \rightarrow ZnS\downarrow$

199*. $CaC_2+2H^{+} \rightleftarrows Ca^{2+} + C_2H_2\uparrow$

$HS^{-} + H^{+} \rightarrow H_2S$

$Cu^{2+} + S^{2-} \rightarrow CuS\downarrow$

*** див. умову завдання № 189.**

200. Написати молекулярні та іонно-молекулярні рівняння наступних обмінних реакцій. Визначити чи є ці реакції необоротними чи зворотніми:

а) $Al(NO_3)_3 + Na_3AsO_4 \rightarrow$ *б)* $ZnS + HCl \rightarrow$ *в)* $KNO_2 + CH_3COOH \rightarrow$

201.*

а) $Bi(NO_3)_3 + K_2S \rightarrow$ *б)* $K_2Se + H_2SO_{4(розв)} \rightarrow$ *в)* $(NH_4)_3BO_3 + HNO_3 \rightarrow$

202.*

а) $Ca(OH)_2 + H_2SiF_6 \rightarrow$ *б)* $(NH_4)_2Te + HBr \rightarrow$ *в)* $NaBrO + CH_3COOH \rightarrow$

203. *

а) $CuCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow$ *б)* $NH_4HSO_4 + KOH \rightarrow$ *в)* $PbF_2 + HNO_3 \rightarrow$

204.*

а) $Hg_2(NO_3)_2 + KI \rightarrow$ *б)* $CH_3COOH + NaOH \rightarrow$ *в)* $K_2HPO_3 + H_2SO_4$

205.*

а) $H_3[AlF_6] + NaOH \rightarrow$ *б)* $SiO_2 + HF_{(розв)} \rightarrow$ *в)* $FeCl_3 + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow$

206.*

а) $NiSO_4 + H_4P_2O_7 \rightarrow$ *б)* $NaNO_{3(насич)} + H_2SO_{4(конц)} \rightarrow$ *в)* $K_3[Cr(OH)_6] + CO_2 \rightarrow$

207.*

а) $(CH_3COO)_2Pb + NH_4NCS \rightarrow$ *б)* $CaCO_3 + HCl \rightarrow$ *в)* $VOCl_2 + LiOH \rightarrow$

208.*

а) $Pb(NO_3)_2 + (NH_4)_2MoO_4 \rightarrow$ *б)* $K_4[Fe(CN_6)] + H_2SO_4 \xrightarrow{t}$ *в)* $K_2[Zn(OH)_4] + SO_2 \rightarrow$

209.*

а) $Pd(NO_3)_2 + NH_3 \cdot H_2O \rightarrow$ *б)* $Na_2SO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$ *в)* $CuSO_4 + KOH \rightarrow$

210.*

а) $Pt(NO_3)_2 + H_2S \rightarrow$ *б)* $FeS + HCl \rightarrow$ *в)* $C_6H_5OH + KOH \rightarrow$

211.*

а) $SnCl_2 + KI \rightarrow$ *б)* $Zn_3P_2 + HCl \rightarrow$ *в)* $HMnO_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow$

212.*

а) $SrCl_2 + Na_2SeO_3 \rightarrow$ *б)* $H_2SeO_4 + NaOH \rightarrow$ *в)* $NH_4Cl + Ca(OH)_2 \rightarrow$

213.*

а) $NH_4OH + HNO_3 \cdot \rightarrow$ *б)* $KCN + H_2SO_{4(розв)} \rightarrow$ *в)* $H_2[SiF_6] + NaOH \rightarrow$

214.*

а) $(CH_3COO)_2Zn + K_3AsO_4 \rightarrow$ *б)* $Mg_2Ge + HCl \rightarrow$ *в)* $H[BF_4] + RbOH \rightarrow$

*** див. умову завдання № 200.**

215. Написати рівняння електролітичної дисоціації та рівняння гідролізу наступних солей:

а) AgF *б)* K_2HPO_4 *в)* $ZnOHNO_3$

Визначити середовище в розчинах цих солей.

216.*

а) $FeCl_3$ *б)* NH_4HCO_3 *в)* $[Al(OH)_2]_2SO_4$

217.*

а) Na_2S *б)* KH_2PO_4 *в)* $CrOH(CH_3COO)_2$

218.*

а) $(NH_4)_2CO_3$ *б)* $LiHSO_4$ *в)* $FeOH(NO_3)_2$

219.*

а) $NaBrO$ *б)* K_2HAsO_4 *в)* $CuOH(HCOO)$

220.*

а) NH_4I *б)* NH_4HCrO_4 *в)* $PbOHNO_3$

221.*

а) NH_4F *б)* Na_2HPO_4 *в)* $Fe(OH)_2Cl$

222.*

а) $TiCl_3$ *б)* NH_4HMnO_4 *в)* $ScOH(NO_3)_2$

223.*

а) $NaBO_2$ *б)* $KHTeO_3$ *в)* $SnOHNO_3$

224.*

а) $Bi(NO_3)_3$ *б)* NH_4HS *в)* $Pb(OH)_2(NO_3)_2$

225.*

а) $(NH_4)_3AsO_4$ *б)* $NaHWO_4$ *в)* $CoOHCl$

226.*

а) $BeCl_2$ *б)* AgH_2PO_4 *в)* $CdOHNO_3$

227.*

а) Na_4SiO_4 *б)* K_2HAsO_4 *в)* $AlOH(HCOO)_2$

228.*

а) $(NH_4)_3PO_4$ *б)* NaH_2AsO_4 *в)* $NiOHNO_3$

229.*

а) $K_4P_2O_7$ *б)* $NaHCO_3$ *в)* $CuOH(CH_3COO)$

230.*

а) K_3PO_4 *б)* $NaHS$ *в)* $Cu(CH_3COO)_2$

*** див. умову завдання № 215.**

Питання для самоконтролю

1. Що таке розчин, розчинник, розчинена речовина?
2. Які бувають типи розчинів залежно від агрегатного стану?
3. Дайте визначення поняттю розчинність.
4. Які способи вираження концентрації розчинів існують?
5. Що таке аніон та катіон?
6. Чим відрізняються електроліти від неелектролітів?
7. Сформулюйте положення теорії електролітичної дисоціації.
8. Які групи електролітів існують в залежності від значення ступеня дисоціації?
9. Від яких факторів залежить ступінь електролітичної дисоціації?
10. Як впливає концентрація та температура на ступінь дисоціації?
11. Наведіть рівняння константи дисоціації? Запишіть рівняння дисоціації H_2SO_3.
12. Сформулюйте закон розведення Оствальда.
13. Наведіть вираз іонного добутку води. Чому він дорівнює?
14. Дайте визначення поняття “водневий показник” та “гідроксильний показник”.
15. Дайте визначення поняття “іонні реакції”?
16. Що таке гідроліз? Від яких факторів залежить глибина проходження гідролізу солей?
17. Що таке добуток розчинності та розчинність?
18. Наведіть умови утворення осаду?

Тема № 6 Окисно-відновні процеси. Напрямок перебігу окисно-відновних реакцій

Хімічні реакції, що відбуваються зі зміною ступенів окиснення елементів, які входять до складу вихідних речовин, називаються ***окисно-відновними*** (***ОВР***).

Будь яка окисно-відновна реакція складається з процесів окиснення та відновнення.

Окиснення – це процес, внаслідок якого атом, молекула або іон віддає електрони.

Наприклад:

$$Fe^0 - 2\bar{e} \rightarrow Fe^{2+} \qquad SO_3^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow SO_4^{2-}$$
$$H_2^0 - 2\bar{e} \rightarrow 2H^+ \qquad Sn^{2+} - 2\bar{e} \rightarrow Sn^{4+}$$

Відновнення – це процес, внаслідок якого атом, молекула або іон приєднує електрони.

Наприклад:

$$S^0 + 2\bar{e} \rightarrow S^{2-} \qquad Fe^{3+} + 1\bar{e} \rightarrow Fe^{2+}$$
$$Cl_2^0 + 2\bar{e} \rightarrow 2Cl^- \qquad (N^{+3}O_2)^- + 1\bar{e} \rightarrow N^{+2}O$$

Процес окиснення супроводжується збільшенням ступеня окиснення відповідних елементів, а відновнення, навпаки, – зменшенням ступеня окиснення елементів.

Речовина (атом, молекула, іон), що містить елемент, який віддає електрони, називається ***відновником***.

Речовина, що містить елемент, який приєднує електрони, називається ***окисником***.

Процеси приєднання і віддавання електронів відбуваються одночасно: одні сполуки відновнюються, а інші окиснюються.

Окисник + n$\bar{e}$ → відновник

Відновник – n$\bar{e}$ → окисник

Необхідною умовою ОВР є електронний баланс, тобто кількість електронів, які віддає відновник, має дорівнювати кількості електронів, які приймає окисник.

6.1 Найважливіші окисники і відновники

Окисниками і відновниками можуть бути як прості, так і складні речовини. Елементи, як метали, так і неметали, в найнижчому ступені окиснення можуть виявляти лише відновні властивості. Елементи у найвищому ступені окиснення можуть лише приймати електрони, тому вони виступають тільки як окисники. Елементи з проміжними ступенями окиснення залежно від умов можуть виявляти як окисні, так і відновні властивості. Найважливіші окисники й відновники наведені в таблицях (4.1, 4.2).

Але при складанні рівнянь окисно-відновних реакцій необхідно враховувати такі особливості:

1. $HNO_{3(конц)}$ окиснює неметали в будь-якому ступені окиснення до відповідних оксигенвмісних кислот у вищому ступені окиснення.
2. Сполуки амфотерних металів у лужному середовищі утворюють гідроксокомплекси відповідних ступенях окиснення.
3. Речовини, що містять атоми з проміжними ступенями окиснення (H_2O_2, NO_2^-, SO_3^{2-}) виявляють окисно-відновну подвійність властивостей.
4. Sn, Sb, Ge по відношенню до $HNO_{3(конц.)}$ поводять себе як неметали, тобто утворюють оксигенвмісні кислоти вищого ступеня окиснення.

Атоми металів легко віддають валентні електрони й перетворюються на позитивно заряджені іони. Тому метали є тільки відновниками.

Застосовуються два методи складання рівнянь ОВР – метод електронного балансу і метод напівреакцій.

6.2 Метод електронного балансу

За цим методом складання ОВР легше провести за наступними стадіями:

1. Встановити формули вихідних речовин та продуктів реакції.

$$KMnO_4 + Na_2S + H_2SO_4 \rightarrow MnSO_4 + S + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

2. Визначити ступінь окиснення елементів у вихідних речовинах і продуктах реакції (переважно для тих, що змінюють ступінь окиснення):

$$K\overset{+7}{\underline{\underline{Mn}}}O_4 + Na_2\overset{-2}{\underline{\underline{S}}} + H_2SO_4 \rightarrow \overset{+2}{\underline{\underline{Mn}}}SO_4 + \overset{0}{\underline{\underline{S}}} + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

3. Визначити число електронів, яке віддає відновник (підписати під відновником) і число електронів, яке приймає окисник (підписати під окисником). Поставити коефіцієнти перед відновником, окисником та продуктами окиснення і відновлення, виходячи з кратного числа. Перевірте себе: число підкреслених атомів повинно бути однаковим.

$$2K\overset{+7}{\underline{\underline{Mn}}}O_4 + 5Na_2\overset{-2}{\underline{\underline{S}}} + H_2SO_4 \rightarrow 2\overset{+2}{\underline{\underline{Mn}}}SO_4 + 5\overset{0}{\underline{\underline{S}}} + K_2SO_4 + Na_2SO_4 + H_2O$$

+5ē -2ē

окисник відновник

кратне число = 10

Коефіцієнти електронного балансу – це основні коефіцієнти. Співвідношення між їх числовими значеннями є сталим.

4. Розставити коефіцієнти для інших речовин, що беруть участь у реакції (K_2SO_4, Na_2SO_4, H_2SO_4)

$$2K\overset{+7}{\underline{\underline{Mn}}}O_4 + 5Na_2\overset{-2}{\underline{\underline{S}}} + 8H_2SO_4 \rightarrow 2\overset{+2}{\underline{\underline{Mn}}}SO_4 + 5\overset{0}{\underline{\underline{S}}} + K_2SO_4 + 5Na_2SO_4 + H_2O$$

5. На основі балансу атомів Гідрогену визначити кількість молекул води.
6. Кількість атомів Оксигену зазвичай в ОВР не зрівнюють, а баланс Оксигену використовують для перевірки знайдених коефіцієнтів.

6.3 Метод напівреакції. Окисно-відновні потенціали. Напрямок проходження окисно-відновних реакцій

У довідниках з хімії є таблиці стандартних окисно-відновних потенціалів. Ці таблиці дають можливість:

– складати рівняння будь яких ОВР;

– кількісно охарактеризувати силу окисника і відновника;

– визначити можливість і напрямок перебігу будь-якої ОВР.

У цих таблицях:

1. Процеси окиснення і відновнення надані самостійно у вигляді напіврівнянь: “окисна форма +nē = відновна форма”.
2. Для кожної напівреакції наведені значення і знак стандартного окисно-відновного потенціалу E^0_{298} (φ^0_{298}), який вимірюється у вольтах. Наприклад:

   $$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O; \qquad E^0_{298} = +1{,}51B$$

   Значення цих потенціалів кількісно характеризує здатність систем приєднувати або віддавати електрони.

   Значення потенціалу для наведеної напівреакції E^0_{298} = +1,51 В одночасно характеризує окисні властивості MnO_4^- і відновні властивості Mn^{2+} в кислому середовищі.
3. Що більшою є величина окисно-відновного потенціалу, то більш сильний окисник входить до складу цієї напівреакції.

   $I_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2I^-$ $\quad E^0_{298}$ = + 0,53 В
   $F_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2F^-$ $\quad E^0_{298}$ = + 2,87 В

   Порівняння значень E^0_{298} вказує, що найбільш сильним окисником буде F_2, найменш – I_2.
4. Що меншим є значення E^0_{298}, то сильніші відновні властивості частки, яка входить до цієї напівреакції. Порівняння значень E^0_{298} показує, що найбільш сильним відновником буде I^-, найменш – F^-.
5. Усі речовини, іони і атоми, які мають значення більші за E^0_{298}, є окисниками відносно тих, що мають значення менші за E^0_{298}. З наведених прикладів видно, що MnO_4^- буде окисником відносно I^-; не може бути окисником відносно F^-, а F_2 є окисником відносно Mn^{2+} і I^-.
6. Можна визначити напрямок і можливість перебігу будь-якої ОВР. Умовою перебігу ОВР є додатне (позитивне) значення різниці ΔE:

   $$\Delta E = E^0_{298}(\text{окисник}) - E^0_{298}(\text{відновник}) > 0.$$

Наприклад, треба встановити, чи окиснюватиме перманганат-іон до галогенів у вільному стані іодид- та фторид-іони. Для цього рахуємо різницю потенціалів:

$$E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) - E^0(I_2/2I^-) = 1{,}51 - 0{,}53 > 0$$

$$E^0(MnO_4^-/Mn^{2+}) - E^0(F_2/2F^-) = 1{,}51 - 2{,}87 < 0.$$

Тобто MnO_4^- може окиснювати тільки I^-.

7. Для написання рівняння ОВР треба скласти дві напівреакції, помноживши рівняння іонної напівреакції на такий коефіцієнт, щоб кількість електронів, приєднуваних окисником, дорівнювали кількості електронів, відданих відновником.

$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	2
$2I^- - 2\bar{e} \rightarrow I_2^0$	5

Знайдені коефіцієнти переносять в нове іонне рівняння ОВР.

$$2MnO_4^- + 10I^- + 16H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5I_2 + 8H_2O.$$

Записують молекулярне рівняння реакції з додаванням іонів, які не беруть участі в процесах окиснення-відновнення.

$$2KMnO_4 + 10KI + 8H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + 5I_2 + 6K_2SO_4 + 8H_2O.$$

Метод напівреакції використовується для тих ОВР, які проходять лише в розчинах.

Приклад 1. Відомо, що хлор взаємодіє з сірководнем за наявності води. Використовуючи метод напівреакцій, складіть рівняння цієї реакції в скороченому молекулярно-іонному і молекулярному вигляді та визначте напрямок її протікання в стандартних умовах.

Розв'язок. У таблиці 4.4 знаходимо дві напівреакції, які відповідають умові завдання, а також виписуємо величини E^0:

(1) $Cl_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2Cl^-$ $\quad E_1^0 = 1{,}36$В

(2) $SO_4^{2-} + 10H^+ + 8\bar{e} \rightarrow H_2S\uparrow + 4H_2O$ $\quad E_2^0 = 0{,}31$В

Згідно з величинами E_1^0 і E_2^0 сумуємо напівреакції (1) і (2) і обчислюємо ΔE^0 цієї реакції:

$Cl_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2Cl^-$	4
$H_2S\uparrow + 4H_2O - 8\bar{e} \rightarrow SO_4^{2-} + 10H^+$	1
$4Cl_2 + H_2S\uparrow + 4H_2O \rightarrow 8Cl^- + SO_4^{2-} + 10H^+$	

В молекулярному вигляді:

$$4Cl_2 + H_2S\uparrow + 4H_2O \rightarrow 8HCl + H_2SO_4.$$

Розрахунок. $\Delta E^0 = 1{,}36 - 0{,}31 = 1{,}05В > 0$ – дана реакція відбувається за стандартних умовах зліва направо.

Приклад 2. На основі електронних рівнянь розставте коефіцієнти в рівнянні реакції, що відбувається за схемою:

$$FeS_2 + O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + SO_2.$$

Розв'язок. У деяких випадках речовина може містити два відновники. Оскільки коефіцієнт буде поставлений перед формулою FeS_2, то визначати число відданих електронів необхідно на всю формулу відновника в цілому, тобто необхідно скласти три електронних рівняння:

$Fe^{+2} - 1\bar{e} \rightarrow Fe^{+3}$ $2S^{-1} - 10\bar{e} \rightarrow 2S^{+4}$	11	4
$O_2^0 + 4\bar{e} \rightarrow 2O^{-2}$	4	11

Кінцеве рівняння реакції має вигляд:

$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$.

Завдання для самоконтролю

231. Використовуючи метод напівреакцій, складіть рівняння реакцій у скороченому молекулярно-іонному і молекулярному вигляді, визначте напрямок їх протікання в стандартних умовах:

$$H_2S + K_2MnO_4$$

$$Cu + HNO_3(к)$$

232*. $Cl_2 + FeSO_4 =$

$Zn + KClO_3 + H_2SO_4 =$

233*. $H_2SO_3 + O_2 =$

$H_2SO_{4(к)} + FeSO_4 =$

234*. $Bi + K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 =$

$K_2SO_3 + K_2CrO_4 + H_2O =$

235*. $K_2Cr_2O_7 + K_2SO_3 + H_2SO_4 =$

$K_2CrO_4 + S + KOH =$

236*. $KMnO_4 + P + KOH =$

$HNO_3 + NO + H_2O =$

237*. $MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 =$

$H_2SO_{4(к)} + HCl =$

238*. $KMnO_4 + K_2SO_3 + H_2SO_4 =$

$H_2SO_{4(р)} + Zn =$

239*. $KMnO_4 + Cu + KOH =$

$Cl_2 + Ca(OH)_{2(ГОР)} =$

240*. $H_2SO_{4(к)} + H_2S =$

$Zn + Br_2 + KOH =$

241*. $H_2S + Br_2 + H_2O =$

$H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O =$

242*. $I_2 + KOH_{(ХОЛ)} =$

$Cl_2 + Cr(OH)_3 + KOH =$

244*. $I_2 + KNO_3 + HNO_{3(к)} =$

$KClO_4 + Zn + KOH =$

246*. $N_2H_4 + H_2O =$

$KMnO_4 + Zn + H_2O =$

248*. $HClO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O =$

$H_2Cr_2O_7 + Na_2SO_3 + H_2O =$

250*. $KMnO_4 + Na_2SO_3 + H_2O =$

$Na_2CrO_4 + H_2O_2 + H_2O =$

252*. $H_2S + I_2 + H_2O =$

$Co + HNO_{3(р)} =$

254*. $KMnO_4 + Al + H_2SO_4 =$

$NaClO + Cr_2(SO_4)_3 + H_2O =$

256*. $HI + HIO_3 =$

$Na_2S + H_2O_2 + H_2SO_4 =$

243*. $SO_2 + KClO_3 + H_2O =$

$Br_2 + As + KOH =$

245*. $Zn + H_2O_2 + H_2SO_4 =$

$HNO_{3(Р)} + H_2O_2 =$

247*. $H_2SO_{4(к)} + Cu =$

$HNO_3 + Na_2S =$

249*. $S + KOH =$

$NO_2 + KOH =$

251*. $Al + KNO_3 + KOH =$

$AsH_3 + Cl_2 + H_2O =$

253*. $Se + HNO_{3(к)} =$

$Na_2S + HClO =$

255*. $CaClClO + Na_2S + H_2SO_4 =$

$Sb + H_2O_2 + NaOH =$

*** Див. умову завдання № 231.**

257. За допомогою методу електронного балансу складіть в молекулярному та молекулярно-іонному вигляді рівняння наступних реакцій визначте напрямок їх протікання в стандартних умовах:

$Fe + KNO_3 \rightarrow$

$C + AlPO_4 \rightarrow$

258*. $FeS + HNO_{3(конц.)} \rightarrow$

$Zn + KMnO_4 \rightarrow$

260*. $MnS + HNO_{3\ (разб.)} \rightarrow$

$H_2SeO_3 + H_2O_2 \rightarrow$

262*. $H_2SeO_4 + Cl_2 + NaOH \rightarrow$

$FeS + O_2 \rightarrow$

264*. $SnCl_2 + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow$

$CrBr_3 + H_2O_2 + NaOH \rightarrow$

266*. $HI + MoO_3 \rightarrow$

$H_3AsO_4 + VS \rightarrow$

268*. $CrBr_2 + H_2SO_4\ (k) \rightarrow$

$K_2S_2O_3 + KClO + KOH \rightarrow$

259*. $CaOCl_2 + NaBr + H_2O \rightarrow$

$SnI_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

261*. $CuI + H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow$

$Hg + NaNO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$

263*. $SO_2 + NaIO_3 + H_2O \rightarrow$

$Au + H_2SeO_{4\ (конц.)} \rightarrow$

265*. $NiS + H_2O_2 + H_2SO_4 \rightarrow$

$Cu(NO_3)_2 + KI \rightarrow$

267*. $NaI + NaSbO_3 + H_2SO_4 \rightarrow$

$AsH_3 + AuCl_3 + KOH \rightarrow$

269*. $Sb_2(SO_4)_3 + KMnO_4 + H_2O \rightarrow$

$PbO_2 + HCl \rightarrow$

270*. $CO + HIO_3$ →

$PI_3 + HIO_3 + H_2O$ →

***Див.умову завдання № 257.**

Питання для самоконтролю

1. Дайте визначення поняттю окисно-відновна реакція.
2. Що таке окисник та відновник?
3. Охарактеризуйте процес окиснення та відновнення.
4. Типи окисно-відновних реакцій. Наведіть приклади.
5. Наведіть приклади найважливіших окисників і відновників.
6. Які з речовин можуть бути лише окисниками, а які лише відновниками, а які одночасно і окисниками, і відновниками?
7. Які існують методи складання окисно-відновних реакцій?
8. Відношення металів до концентрованої та розведеної нітратної кислоти.
9. Відношення металів до концентрованої та розведеної сульфатної кислоти.
10. Взаємодія неметалів з розчинами нітратної кислоти.
11. Як визначаються відносні окисно-відновні потенціали?
12. Наведіть умови перебігу окисно-відновної реакції?
13. Які окисно-відновні властивості мають наступні речовини ***K_2SO_3, $NaNO_2$, Cl_2***? Чому?
14. Чому атоми металів виявляють лише відновні властивості? Дати пояснення з точки зору електронної будови атому.
15. Виходячи зі значень відносних окисно-відновних потенціалів, поясніть зміну відновних властивостей у ряду ***$KF-KCl-KBr-KI$***.
16. Як впливає середовище на відновні властивості ***Na_2SO_3***? Наведіть пояснення, виходячи з окисно-відновних потенціалів.
17. Як впливає середовище на відновні властивості ***$KMnO_4$***? Наведіть пояснення, виходячи з окисно-відновних потенціалів.

Тема №7 Комплексні сполуки

Комплексні сполуки – це сполуки утворені внаслідок взаємодії простих, здатних до самостійного існування молекул.

Комплексні сполуки – це один із найбільш великих та різноманітних класів неорганічних речовин. Багато з них – вітамін B_{12}, гемоглобін, хлорофіл та інші – відіграють важливу роль у фізіологічних та біохімічних процесах. Комплексні сполуки беруть участь у різноманітних реакціях: окисно-відновних, обміну, приєднання, що протікають в розчині або між твердими й газоподібними речовинами.

Наукова теорія, що пояснює будову і властивості координаційних сполук, була сформульована в 1893 році швейцарським професором хімії А. Вернером.

Альфред Вернер (1866-1919) – швейцарський хімік-неорганік, один із засновників хімії комплексних сполук. Лауреат Нобелівської премії (1913). У 1890 році захистив докторську дисертацію «Про просторовий розподіл атомів у сполуках Нітрогену». З 1893 професор цюріхського університету. У 1891 році видав наукову працю, присвячену хімічній спорідненості й валентності, а у 1893 – свою першу працю про будову неорганічних сполук. Вернер рішуче заперечив загальноприйняті уявлення про постійну та спрямовану валентність, яка пояснювала будову неорганічних речовин, і запропонував координаційну теорію комплексних сполук, обґрунтуванню і розробці якої присвячені його подальші роботи. Вернер синтезував велику кількість сполук, систематизував їх, а також усі відомі до нього сполуки, і розробив експериментальні методи, які пояснюють їх будову. Уявлення Вернера про внутрікомплексні сполуки допомогли зрозуміти будову багатьох органічних сполук (хлорофілу, гемоглобіну та ін.)

Координаційна теорія Вернера застосовується в різних галузях знань і лежить в основі хімії комплексних сполук.

Основні положення Координаційної теорії Альфреда Вернера:

1. Більшість елементів здатні виявляти два типи валентності: головну і побічну.

2. Атоми прагнуть наситити як головну, так і побічну валентності.

3. Атом намагається рівномірно оточити себе іншими атомами або групами атомів (явище координації), атом з такими властивостями називається Центральним атомом, кількість координаційних місць, яку займають координовані групи, називається координаційною ємністю.

4. Комплексна сполука складається з зовнішньої та внутрішньої координаційної сфери, внутрішня координаційна сфера (комплекс) виділяється квадратними дужками.

5. Побічна валентність спрямована до зафіксованих положень у просторі (стереохімія комплексних сполук).

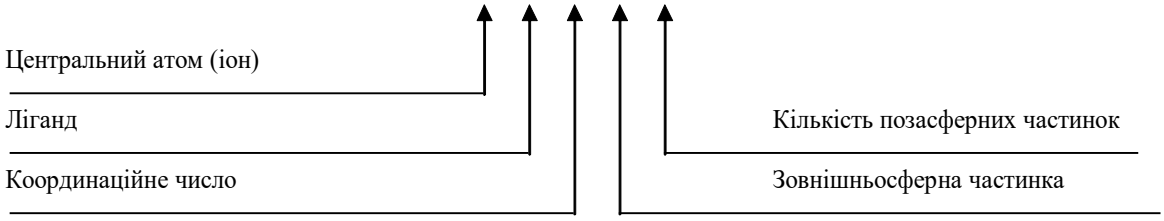
6. Для комплексів з координаційним числом 6 характерна октаедрична будова, а для комплексів з координаційним числом 4 – пласкоквадратна (якщо існують ізомери) і тетраедрична (якщо існування ізомерів неможливе).

Ця теорія залишається найважливішим узагальненням хімічної науки.

За цією теорією всі групи, що входять до складу координаційної сполуки, розташовуються певним чином навколо центральної частки (це може бути атом або іон металу чи неметалу) – комплексоутворювача, названого А.Вернером ***центральним атомом***. Наприклад, у координаційних сполуках ***$H_2[PbCl_2]$, $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ і $[Fe(CO)_5]$*** центральними є атоми Pb, Ni та Fe, відповідно.

Загальна формула КС має вигляд:

[M L n] X m



У ролі центральних атомів у комплексних сполуках можуть бути практично всі елементи періодичної системи Д.І. Менделєєва, але найчастіше це d-елементи. Найбільш активними комплексоутворювачами є платинові метали, елементи родини феруму (***Fe***, ***Co***, ***Ni***), підгрупи купруму (***Cu***, ***Ag***, ***A***u), цинку (***Zn***, ***Cd***, ***Hg***) та інші елементи. Лужні та лужноземельні метали виявляють найменшу схильність до комплексоутворення.

Нейтральні молекули та негативно заряджені іони, розташовані навколо центрального атома, мають назву ***ліганди***. Разом із центральним атомом ліганди утворюють стійку ***внутрішню сферу*** комплексу, що позначається квадратними дужками і в більшості реакцій залишається незмінною. Якщо заряд внутрішньої сфери не дорівнює нулю, то до комплексного іона приєднуються позитивно або негативно заряджені частки, що розташовуються за межами внутрішньої сфери та утворюють зовнішню сферу комплексної сполуки. Згідно з теорією Вернера між центральним атомом та лігандами утворюються зв'язки за донорно-акцепторним механізмом.

Заряд комплексного іона визначається алгебраїчною сумою зарядів усіх часток, що входять до його складу. Наприклад, комплексний аніон $[PbCl_6]$ має заряд: +4–6 = –2; комплексний аніон $\boldsymbol{[Ni(NH_3)_6]}$ – заряд: +2+0 = +2; а частка $[Fe(CO)_5]$ не має заряду, тому що і комплексоутворювач (Fe), і ліганди (CO) – електронейтральні частки. У залежності від заряду внутрішньої сфери розрізняють три типи комплексних сполук:

Катіонні – $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$, $[Ag(NH_3)_2]^{+}$, $[Co(NH_3)_4Cl_2]^{+}$;

Аніонні – $[Co\ (NO_2)_6]^{3-}$, $[Ni(CN)_4]^{2-}$, $[Cr(NCS)_4(NH_3)_2]^{-}$;

Нейтральні – $[Pt\ Br_2(NH_3)_2]$, $[V(CO)_6]$, $[Ti(віру)_3]$;

Катіонно-аніонні – $[Pt(NH_3)_4][PtCl_6]$.

Кількість хімічних зв'язків між комплексоутворювачем і лігандами називається ***координаційним числом.*** У випадку монодентатних лігандів (молекула або іон, що утворюють один хімічний зв'язок з центральним атомом) координаційне число збігається з числом лігандів, що входять до складу внутрішньої сфери комплексу. У випадку полідентатних лігандів (бі-, три-, тетра- і т.ін.) кількість цих часток у складі внутрішньої сфери комплексу можна визначити як відношення координаційного числа центрального атома комплексоутворювача до дентатності лігандів.

Наприклад, у комплексному аніоні $\boldsymbol{[PbCl_6]^{2-}}$ координаційне число Pb(IV) дорівнює 6, тому що іони Cl^- монодентатні. Те ж можна сказати про комплексний катіон $\boldsymbol{[Ni(NH_3)_6]^{2+}}$. У карбонілі $\boldsymbol{[Fe(CO)_5]}$ к.ч. Fe(0) дорівнює 5.

Координаційне число залежить від заряду центрального атома. У наведеній нижче таблиці вказані типові координаційні числа для різних зарядів центрального атома. Найпоширеніше координаційне число виділене жирним шрифтом.

Заряд центрального атома	*Координаційне число*
+1	**2**, 3
+2	**4**, 6
+3	**6**, 4
+4	**6**, 8

7.1 Номенклатура комплексних сполук

Назва внутрішньої сфери починається з назви лігандів в алфавітному порядку з вказанням їх кількості (1 – моно або не вказується, 2 – ди, 3 – три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 – гепта, 8 – окта). Наприкінці назви негативно зарядженого ліганда додається буква "***о***". Після назви всіх лігандів вказується назва центрального атома, що складається з кореня латинської назви елемента, його валентності наведеної в дужках, якщо внутрішня сфера має негативний заряд до назви центрального атому додається суфікс -***ат***,. Назва зовнішньої сфери складається з назви часток, що її утворюють, за принципом утворення назв солей, без позначення кількості таких часток.

Назва деяких лігандів

Ліганд	Назва	Ліганд	Назва
H_2O	аква	F^-	фторо
NH_3	амін	Cl^-	хлоро
CO	карбоніл	Br^-	бромо
OH^-	гідроксо	I^-	іодо
CN^-	ціано	$S_2O_3^{2-}$	тіосульфато
CNS^-	родано	SO_4^{2-}	сульфато
NO_2^-	нітро	SO_3^{2-}	сульфіто
NO_3^-	нітрато	S^{2-}	тіо

Приклади назви комплексних сполук:

$K_4[Fe(CN)_6]$ – калій гексаціаноферат(II);

$[Co(NH_3)_4(NO_2)_2]NO_3$ – тетрааміндинітрокобальт(III) нітрат;

$Na[Cr(H_2O)_2(CN)_4]$ – натрій діакватетраціанохромат(III);

$[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$ – пентаамінхлорохром(III) хлорид;

$[Ni(CO)_4]$ – тетракарбонілнікель(0);

$[Cu(NH_3)_2]OH$ – діамінкупрум(I) гідроксид;

$[Pt(NH_3)_4][PtCl_6]$ – тетраамінплатина(II) гексахлороплатинат(IV).

7.2 Дисоціація комплексних сполук у розчинах

Багато комплексних сполук у розчинах виявляють властивості сильних електролітів внаслідок дисоціації на іони внутрішньої та зовнішньої сфери. Наприклад:

$$[Cr(NH_3)_4]Cl_2 \rightarrow [Cr(NH_3)_4]^{2+} + 2Cl^-$$

$$K_3[Fe(CN)_6] \rightarrow 3K^+ + [Fe(CN)_6]^{3-}$$

Така дисоціація комплексної сполуки називається ***первинною*** й обумовлена іонним типом зв'язку між цими частками.

Внутрішня сфера здатна частково дисоціювати на іони-комплексоутворювача та ліганди. Такий процес називається ***вторинною*** дисоціацією і протікає ступінчасто. Вторинна дисоціація як зворотній процес характеризується константою рівноваги, яка у випадку дисоціації комплексних сполук має назву ***константа нестійкості (Кн)***.

Повна константа нестійкості характеризує здатність комплексів дисоціювати у розчині, враховуючи сумарну дисоціацію. Наприклад:

$$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftarrows Fe^{3+} + 6CN^-$$

$$K_H = \frac{[Fe^{3+}][CN^-]^6}{[[Fe(CN)_6]^{3-}]}$$

Більш стійкий комплекс в розчині зумовлює менше значення константи нестійкості цієї сполуки.

7.3 Ізомерія комплексних сполук у розчинах

Ізомери – це сполуки, що мають однаковий склад, але різну будову і тому розрізняються за хімічними, фізичними та фізіологічними властивостями.

Найчастіше трапляються такі види ізомерії:

1. Геометрична;
2. Оптична;
3. Сольватна;
4. Іонізаційна;
5. Координаційна ізомерія і координаційна полімерія;
6. Зв'язку.

1. ***Геометрична*** ізомерія виникає внаслідок різного розташування лігандів у координаційній сфері.

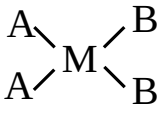
Вона характерна для координаційних сполук з к.ч. 4, 6, які мають площинну або октаедричну будову відповідно.

Число геометричних ізомерів, тобто число варіантів розташування лігандів навколо центрального атома, залежить від будови координаційної сполуки й від кількості неоднорідних лігандів у внутрішній координаційній сфері.

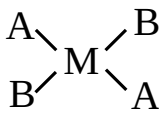
Сполуки з координаційним числом 4 мають площинну або тетраедричну будову. Комплексні сполуки, що мають тетраедричну будову, геометричних ізомерів не мають. Оскільки у тетраедра немає центру симетрії і кожна вершина з'єднана з трьома іншими однаковими гранями, то будь-яке розташування різних лігандів навколо центрального атома розрізнити неможливо – вони усі ідентичні.

Інша ситуація виникає, коли комплекс має форму квадрата. Геометричні ізомери з'являються, коли у внутрішній координаційній сфері є два інших ліганди $[MA_2B_2]$ у випадку $[MA_4]$, коли усі ліганди однакові та $[MA_3B]$, коли з'являється один інший ліганд, вони неможливі.

Для комплексів типу $[MA_2B_2]$ можливі два різних способи розташування лігандів навколо центрального атома, які відповідають цис- і транс-ізомерам:

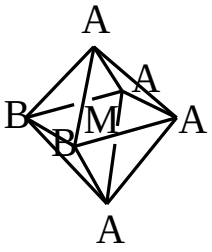


цис-ізомер

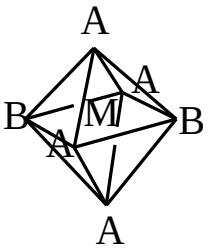


транс-ізомер

Зі збільшенням кількості різних лігандів у внутрішній сфері збільшується кількість варіантів різного їх розташування навколо центрального атома, тобто збільшується кількість можливих геометричних ізомері Для комплексних сполук з координаційним числом 6 октаедричної будови перші ізомери з'являються теж при наявності у внутрішній сфері хоча б двох різних лігандів. Для сполук типу $[MA_6]$ та $[MA_5B]$ ізомерів не існує. Для сполук типу $[MA_4B_2]$ можливі цис- і транс- ізомери:



цис-ізомер



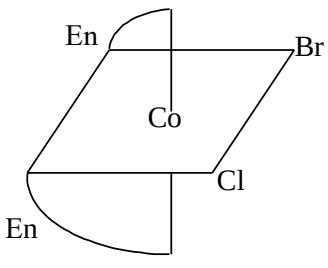
транс-ізомер

Досить часто геометричні ізомери мають суттєво різні властивості. Так зазвичай розчинність у воді цис-ізомерів більша, ніж у транс-ізомерів. Вони можуть відрізнятися забарвленням. При нагріванні цис-ізомери часто перетворюються на транс-ізомери й навпаки.

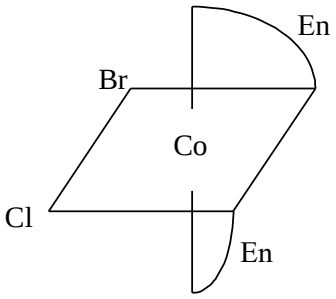
2. ***Оптична*** ізомерія.

Оптична ізомерія виникає внаслідок різної оптичної активності просторових ізомерів.

Оптично активними називаються речовини, здатні обертати площину поляризованого світла ліворуч (L-ізомери) або праворуч (D-ізомери). Наприклад:



D – ізомер



L – ізомер

Формальною ознакою існування оптичної ізомерії є відсутність у комплексі таких елементів симетрії, як дзеркальна площина симетрії і центр інверсії, або наявність лігандів, що мають асиметричні атоми.

Оптичні ізомери завжди існують парами, в яких один ізомер є дзеркальним відображенням іншого, тому оптичну ізомерію також називають дзеркальною. Пари ізомерів називають енантіомерами.

Суміш з однакових кількостей L- та D-ізомерів, що нейтралізують оптичну дію один одного, називається рацематом. Оптична активність рацемату дорівнює нулю.

3. ***Сольватна*** ізомерія.

Сольватна ізомерія виникає внаслідок того, що комплексні сполуки різняться між собою функцією розчинника, який входить до їхнього складу. Тобто спостерігається неоднаковий розподіл молекул розчинника між внутрішньою та зовнішньою координаційними сферами.

Ізомерію називають гідратною якщо в якості розчинника виступають молекули води.

Наприклад, сполуці з емпіричною формулою $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ відповідає чотири ізомери:

$[Cr(H_2O)_6]Cl_3$ (синьо-фіолетове забарвлення);

$[CrCl(H_2O)_5]Cl_2 \cdot H_2O$ (блакитно-зелене);

$[CrCl_2(H_2O)_4]Cl \cdot 2H_2O$ (зелене)

$[CrCl_3(H_2O)_3] \cdot 3H_2O$ (темно-зелене).

4. ***Іонізаційна*** ізомерія.

Іонізаційна ізомерія виникає внаслідок того, що комплексні сполуки різняться функціями кислотних залишків, що можуть перебувати як у внутрішній, так і у зовнішній сферах. Тобто вона обумовлена різним розподілом кислотних залишків між внутрішньою та зовнішньою сферами при одному й тому ж емпіричному складі координаційної сполуки.

Наприклад, емпіричній формулі $CoBrSO_4 \cdot 5NH_3$ відповідає два іонізаційних ізомери: $[CoBr(NH_3)_5]SO_4$ червоно-фіолетового кольору та $[CoSO_4(NH_3)_5]Br$ червоного кольору.

5. ***Координаційна*** ізомерія і полімерія.

Координаційна ізомерія полягає у тому, що коли координаційна сполука утворена кількома комплексами, то різні (або однакові) центральні атоми можуть обмінюватися своїми лігандами без зміни загального складу.

Можливі такі випадки прояву координаційної ізомерії:

- центральні атоми одного й того ж металу мають різний ступінь окиснення: $[Pt^{+4}Cl_2(NH_3)_4][Pt^{+2}Cl_4]$ та $[Pt^{+2}(NH_3)_4][Pt^{+4}Cl_4]$;

- найпростіша формула відповідає реальній сполуці і від неї походить ряд ізомерів за рахунок подвоєння, потроєння і т.д. найпростішої формули. Такий вид координаційної ізомерії називається *координаційною полімерією* (П. Пфейффер). Наприклад, $[Co\ (NO_2)_3(NH_3)_3]_n$.

$[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]_n$ n=1

$[Co(NH_3)_6][Co(NO_2)_6]$, $[Co(NO_2)_2(NH_3)_4][Co(NO_2)_4(NH_3)_2]$ n=2

6***. Ізомерія*** зв'язку.

Ізомерія зв'язку виявляється при координації всіх лігандів, що містять не менше, ніж два різні атоми, здатні утворювати зв'язки з центральним атомом.

Наприклад: $[CoNO_2(NH_3)_5]Cl_2$ та $[Co\ O\ NO(NH_3)_5]Cl_2$

У першій сполуці зв'язок NO_2^--ліганду з кобальт(III) здійснюється через Нітроген, у другій – через Оксиген.

7.4 Утворення комплексних сполук

Реакції, у результаті яких утворюються комплексні сполуки називаються реакціями ***комплексоутворення***.

Комплексні сполуки можуть утворюватися у рідкій, газовій і твердій фазах на поверхні твердого тіла. Синтез комплексних сполук відбувається за допомогою хімічних, електрохімічних, фотохімічних та інших реакцій. Часто

при утворенні комплексів використовують реакції приєднання, заміщення, подвійного обміну, окиснення-відновлення.

Утворення комплексних сполук з позитивним ступенем окислення центрального атома:

За рахунок комплексоутворення відбувається розчинення більшості осадів. Наприклад, ***аміакатні комплексні сполуки***:

$$AgCl + 2NH_4OH \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl + 2H_2O.$$

Утворення гідроксокомплексів у більшості випадків є виявом амфотерних властивостей центрального атому.

Гідроксокомплекси:

$$Zn(OH)_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4],$$

$$Cr_2(SO_4)_3 + 12NaOH \rightarrow 2Na_3[Cr(OH)_6] + 3Na_2SO_4.$$

Аквакомплекси:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl + 2H_2O \rightarrow [Zn(H_2O)_4]Cl_2.$$

Приклад 1. Визначте ступінь окиснення і координаційне число комплексоутворювача, а також заряд комплексного іона в сполуці $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$. Напишіть рівняння його дисоціації у водному розчині й вираз для константи нестійкості.

Розв'язок. Оскільки речовина розчинна, можна написати рівняння його дисоціації у водному розчині:

$$[Cr(NH_3)_6]Cl_3 \rightarrow [Cr(NH_3)_6]^{3+} + 3Cl^-$$

Оскільки в зовнішній сфері три іони Cl^-, то заряд комплексного іона дорівнює +3. Обчислюємо заряд іона Хрому: x+0=+3; x=+3. Отже, ступінь окиснення Хрому (заряд іона) дорівнює +3. Координаційне число іона Cr^{3+} дорівнює 6. Іон $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ є слабким електролітом і тому незначною мірою дисоціює зворотно:

$$[Cr(NH)_6]^{3+} \rightleftarrows Cr^{3+} + 6NH_3$$

Оскільки процес вторинної дисоціації зворотній, для нього можна написати вираз константи рівноваги у вигляді:

$$K_H = \frac{[Cr^{3+}][NH_3]^6}{[Cr(NH_3)_6^{3+}]}.$$

У випадку дисоціації комплексного іона константу рівноваги називають константою нестійкості (***$K_н$***) цього комплексного іона. Що менше значення $K_н$, то більш стійкий комплексний іон.

Приклад 2. У розчині солі складу $CrClSO_4 \cdot 4NH_3$ не виявлені молекули NH_3 та іони SO_4^{2-}. Весь хлор, що утримується в складі цієї солі, утворює AgCl. Вимір електропровідності призводить до висновку, що молекула солі розпадається на два іони. Яка координаційна будова солі? Визначте ступінь окиснення центрального атома і дентатність іона SO_4^{2-}.

Розв'язок. Відсутність у водному розчині солі $CrClSO_4 \cdot 4NH_3$ помітних кількостей молекул NH_3 та іонів SO_4^{2-} свідчить про те, що ці частки входять до складу внутрішньої сфери комплексу. Можливість утворення осаду AgCl вказує на те, що іон Cl^- знаходиться в зовнішній сфері комплексу й у водному розчині поводиться як електроліт типу AB (містить у своєму складі один катіон і один аніон).

$$[Cr(NH_3)_4SO_4]Cl \rightarrow [Cr(NH_3)_4SO_4]^+ + Cl^-$$

Виходячи зі складу цієї солі, можна зробити висновок про те, що ступінь окиснення центрально атома дорівнює +3, отже, найбільш ймовірним для цього центрально атома буде координаційне число 6, значить можна припустити, що дентатність ліганду SO_4^{2-} дорівнює 2, тому що молекули NH_3 монодентатні.

Завдання для самоконтролю

271. Складіть координаційні формули сполук кобальту, якщо координаційне число Co^{3+} дорівнює 6: $Co(NO_2)_3 \cdot 3KNO_2$; $Co(NO_2)_3 \cdot KNO_2 \cdot 2NH_3$; $CoCl_3 \cdot 6NH_3$. Напишіть рівняння їхньої дисоціації у розчині.

272. Визначте розмір заряду комплексного іона, ступінь окиснення і координаційне число комплексоутворювача в сполуках $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$; $[Cr(H_2O)_3Cl_3]$; $[Cr(H_2O)_4Cl_2]Cl$. Складіть рівняння їхньої дисоціації у водних розчинах.

273. Визначте розмір заряду комплексного іона, ступінь окиснення і координаційне число комплексоутворювача в сполуках: $[Ni(NH_3)_6]Cl_3$; $Na_2[Zn(OH)_4]$; $K_3[Fe(CN)_6]$. Напишіть рівняння їх дисоціації у водних розчинах і вираз Кн.

274. Складіть координаційні формули комплексних сполук, якщо координаційне число Cr^{3+} дорівнює 6: $CrCl_3 \cdot 3H_2O$; $CrCl_3 \cdot 2H_2O \cdot KCl$; $CrCl_3 \cdot H_2O \cdot 2KCl$. Складіть рівняння їхньої дисоціації у водному розчині.

275. Зі сполучення часток Cr^{3+}, Cl^-, H_2O і NH_3 можна скласти сім координаційних формул комплексних сполук, одна з яких має вигляд: $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$. Наведіть формули інших шести сполук і напишіть рівняння дисоціації цих речовин у водному розчині; координаційне число Cr^{3+} дорівнює 6.

276*. Гідроксиди купруму(II) і цинку розчиняються в аміаку. Пояснить причину розчинення осадів, напишіть рівняння реакції в молекулярній та іонно-молекулярній формі.

277. Напишіть координаційні формули кристалогідратів $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ і $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, якщо координаційні числа Cu(II) і Ni(II) відповідно рівні 4 і 6. Наведіть рівняння дисоціації цих сполук у водному розчині.

278. Гідроксиди хрому(III) та цинку розчиняються в надлишку лугу. Напишіть молекулярні та іонно-молекулярні рівняння реакцій, рівняння дисоціації отриманих сполук у водному розчині і вираз для Кн.

279. Складіть дві координаційні формули для сполук складу $CoClSO_4 \cdot 5NH_3$, якщо відомо, що одна з них, реагуючи з арґентум нітратом, дає осад арґентум хлориду, а інша, реагуючи з барій нітратом, дає осад барій сульфату. Координаційне число Co(III) дорівнює 6. Напишіть рівняння взаємодії цих речовин і рівняння дисоціації їх у водних розчинах.

280*. Константи нестійкості комплексних іонів $[Ag(CNS)_2]^-$, $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ і $[Ag(NO_2)_2]^-$ відповідно дорівнюють $2{,}0 \cdot 10^{-11}$, $1 \cdot 10^{-13}$ і $1{,}3 \cdot 10^{-3}$. Якщо розчини містять ці іони в однаковій молярній концентрації, у якому з них іонів аргентуму більше?

281. Наведіть рівняння дисоціації у водному розчині солей $(NH_4)Al(SO_4)_2$ і $K_3[Al(OH)_6]$. Які комплексні сполуки називають подвійними солями?

282*. Гідроксиди цинку і берилію розчиняються в аміаку і надлишку розчину лугу. Які комплексні сполуки при цьому утворюються? Складіть молекулярні та іонні рівняння реакцій.

283. Напишіть рівняння дисоціації у водному розчині солей $KFe(SO_4)_2$ і $K_3[Fe(CN)_6]$. До кожної з них долили розчин амоній роданіду. У якому випадку розчин набуває характерний вишневий колір ферум(III) роданіду? Наведіть молекулярні та іонні рівняння реакцій.

284*. Константи нестійкості комплексних іонів $[HgCl_4]^{2-}$, $[HgBr_4]^{2-}$ і $[HgI_4]^{2-}$ відповідно дорівнюють $8{,}5\cdot10^{-18}$; $1{,}0\cdot10^{-21}$ і $1{,}5\cdot10^{-30}$. Який із зазначених іонів має більшу стійкість, чому?

285*. Напишіть формули комплексних сполук кадмію, якщо лігандами є молекули аміаку, іони CN^-, а координаційне число дорівнює 6.

*** Див. умову завдання № 273.**

286. Визначте координаційне число і заряд внутрішньої сфери комплексних іонів $[Cr(NH_3)_4Cl_2]$ і $[Pd(H_2O)(NH_3)_2Cl]$, якщо комплексоутворювачами є Cr(III) і Pd(II). Наведіть формули сполук, що містять ці іони.

287. Визначте ступені окиснення комплексоутворювача в таких комплексних іонах: $[PdI_4]^{2-}$, $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^{2-}$, $[Cr(H_2O)_4Br_2]^+$. Складіть рівняння дисоціації цих іонів у водному розчині.

288*. Константи нестійкості комплексних іонів $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ і $[Cu(CN)_4]^{2-}$ відповідно дорівнюють $2{,}1\cdot10^{-3}$ і $5{,}0\cdot10^{-31}$. В якому з розчинів, що містять ці іони в рівній молярній концентрації, концентрація іонів Cu^{2+} більша?

289. Визначте ступінь окиснення й координаційне число комплексоутворювача і заряд комплексного іона в сполуках: $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$; $[Cr(NH_3)_5Cl]SO_4$ і $[Cr(H_2O)_4Br_2]Br$. Складіть рівняння їх дисоціації у водному розчині.

290. Напишіть формули всіх можливих сполук двовалентної платини, якщо її координаційне число дорівнює чотирьом, а в якості лігандів узяті іони хлору і молекули аміаку.

291. Складіть координаційні формули сполук ауруму(III), якщо координаційне число Au(III) дорівнює 4: $Au(CN)_3 \cdot KCN$; $AuCl_3 \cdot HCl \cdot 4H_2O$; $Au(OH)_3 \cdot KOH \cdot H_2O$. Напишіть рівняння їхньої дисоціації в розчині.

292. Визначте розмір заряду комплексного іона, ступінь окиснення і координаційне число комплексоутворювача у сполуках: $Al[BH_4]_3$; $H[B(OH)F_3] \cdot H_2O$; $Na[B(OH)_4] \cdot 2H_2O$. Складіть рівняння дисоціації у водних розчинах двох останніх сполук.

293. Визначте розмір заряду комплексного іона, ступінь окиснення і координаційне число комплексоутворювача в сполуках: $(NH_4)_2[Co(CNS)_4] \cdot 4H_2O$; $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl \cdot H_2O$; $K_3[Co(NO_2)_6]$. Напишіть рівняння їхньої дисоціації у водних розчинах і вираз для константи нестійкості.

294. Складіть координаційні формули комплексних сполук, якщо координаційне число Cr(III) дорівнює 6: $Cr(CN)_3 \cdot KCN$; $CrBr_3 \cdot 4H_2O$; $CrCl_3 \cdot 5H_2O$. Складіть рівняння їхньої дисоціації у водному розчині.

295. Зі сполучення часток Fe^{3+}, Cl^-, CNS^- і H_2O можна скласти декілька десятків координаційних формул комплексних сполук, одна з яких має вигляд: $[Fe(H_2O)_6]Cl_3$. Наведіть формули інших п’яти сполук і напишіть рівняння дисоціації цих речовин у розчині, якщо координаційне число Fe(III) дорівнює 6.

296*. Хлориди калію і цезію спроможні взаємодіяти з іод(I) хлоридом. Напишіть рівняння цих реакцій у молекулярному та іонно-молекулярному вигляді.

297*. Хлориди калію та алюмінію можуть взаємодіяти з іридій(IV) хлоридом. Напишіть рівняння цих реакцій у молекулярному й іонно-молекулярному вигляді.

298. Напишіть координаційні формули кристалогідратів $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ і $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, якщо відомо, що координаційне число Mn(II) дорівнює 6. Наведіть рівняння дисоціації цих речовин у водному розчині.

299*. Константи нестійкості комплексних іонів $[Au(NH_3)_2]^+$, $[AuBr_2]^-$ і $[Au(CNS)_2]^-$ відповідно дорівнюють $1\cdot10^{-27}$, $4{,}36\cdot10^{-13}$ і $1\cdot10^{-25}$. У якому з розчинів, що містить ці комплексні іони з однаковою молярною концентрацією, більше іонів Au^+?

300. Наведіть рівняння дисоціації у водному розчині солей $NaAl(SO_4)_2$ і $K_3[NiF_6]$. Які комплексні сполуки називаються подвійними солями?

301*. Гідроксиди кобальту(II) та нікелю(II) добре розчинні у водному розчині аміаку. Напишіть молекулярні та іонно-молекулярні рівняння реакцій, рівняння дисоціації отриманих сполук у водному розчині та вираз для $К_н$ утворених комплексів.

302. Напишіть формули всіх можливих сполук Pd(IV), якщо його координаційне число дорівнює 6, а в якості лігандів використовуються іони хлору і молекули аміаку.

303*. Константи нестійкості комплексних іонів $[PdBr_4]^{2-}$, $[PdCl_4]^{2-}$ і $[Pd(CN)_4]^{2-}$ відповідно дорівнюють $7{,}5\cdot10^{-14}$, $3{,}16\cdot10^{-16}$ і $3{,}98\cdot10^{-43}$. У якому з розчинів, що містять ці іони в рівній молярній концентрації, концентрація іонів Pd^{2+} більша?

304. Визначте координаційне число та заряд внутрішньої сфери комплексних іонів $[Rh(NH_3)_5Cl]$ і $[Ru(H_2O)Cl_5]$, якщо комплексоутворювачами є Rh(III) і Ru(III). Наведіть формули сполук, що містять ці іони.

305*. Напишіть формули чотирьох комплексних сполук стануму, якщо лігандами є молекули H_2O і іони Cl^-, а координаційне число Sn(IV) дорівнює 6.

*** Див. умову завдання № 273.**

306. Напишіть рівняння дисоціації у водному розчині солей $KFe(SO_4)_2$ і $[Zr(H_2O)_4(SO_4)_2]$. До кожного з розчинів додали розчин барій хлориду. У якому випадку спостерігається утворення білого осаду? Наведіть молекулярне та іонне рівняння реакції. Чому дорівнює дентатність іона SO_4^{2-}, якщо координаційне число Zr(IV) дорівнює 8?

307. Хром(III) хлорид утворює з водою сполуки такого складу: $CrCl_3\cdot3H_2O$; $CrCl_3\cdot4H_2O$ і $CrCl_3\cdot5H_2O$. При додаванні розчину $AgNO_3$ на

розчини зазначених вище сполук спостерігається осадження 1/3 хлору з другої сполуки та 2/3 хлору – з третьої. Перша сполука не вступає в реакцію з $AgNO_3$ а її розчин не є провідником електричного струму. Друга сполука у розчині розпадається на два, а третя – на три іони. Яка координаційна будова зазначених сполук? Напишіть рівняння їхньої дисоціації.

308. При дії іона Fe^{3+} на сіль складу $Cr(CNS)_3 \cdot KCNS \cdot 2NH_3$ не спостерігається характерного забарвлення, пов'язаного з утворенням $Fe(CNS)_3$. Відсутні також специфічні реакції на іони хрому(III) та аміаку. Дослідження показали, що сіль розпадається в розчині на два іони. Яка координаційна будова цієї солі? Напишіть рівняння її дисоціації на іони. Яка дентатність іона CNS^- у цьому комплексі?

309. Вимірювання електропровідності щойно виготовленого розчину сполуки складу $Co(CO_3)_2 \cdot CoSO_4 \cdot 4NH_3$ покало, що вона розпадається на три іони. Відомо також, що в розчині цієї сполуки не виявлені молекули NH_3 і цей розчин не дає якісну реакцію на іон CO_3^{2-}, але утворює осад з іонами Ba^{2+}. Яка координаційна будова цього комплексу і дентатність іона CO_3^{2-}?

310. При дії оцтової кислоти на розчин солі $Co(NO_2)_3 \cdot 5NH_3$, у якому не виявлені іони кобальту(III) і вільний аміак, було встановлено, що два нітрит-іони руйнуються з виділенням оксидів азоту. Вимір електропровідності показує, що ця сіль розпадається на три іони. Яка будова цієї солі?

Питання для самоконтролю

1. Що таке комплексна сполука?
2. Наведіть основні положення координаційної теорії А. Вернера.
3. Вкажіть загальну формулу та склад координаційної сполуки.
4. Які речовини можуть бути лігандами? Наведіть приклади бідентатних та полідентатних лігандів.
5. Назвіть типи комплексних сполук залежно від заряду внутрішньої сфери.
6. Як визначається координаційне число, від чого воно залежить?
7. Що характеризує константа нестійкості?
8. Які існують види ізомерії комплексних сполук?

9. Що таке аквакомплекси та гідроксокомплекси? Наведіть приклади.

10. Наведіть приклади комплексних сполук, що беруть участь у фізіологічних процесах.

11. Що є основою гемоглобіну крові, яку функцію він виконує у організмі?

12. Дати пояснення терміну "центральний атом". Які елементи можуть використані як центральний атом?

13. Наведіть приклади нейтральних, катіонних та аніонних комплексів нікелю(II).

14. Чому деякі ліганди (наприклад, CNS^- та NO_2^-) мають декілька назв? Від чого залежить ця назва?

15. Як поводять себе у розчинах координаційні сполуки? До якого типу електролітів відносять комплексні сполуки?

16. Яка зі сполук $K_2[Zn(OH)_4]$ або $K_2[Zn(CN)_4]$ більш стійка? Навести обгрунтування використавши Кн.

17. Внаслідок чого виникає оптична ізомерія? Чи відрізняються за властивостями ці сполуки?

18. Опишіть вплив сольватної ізомерії на забарвлення сполуки з емперічною формулою $CoCl_2 \cdot 6H_2O$.

19. Чи можливо розчинити малорозчинні осади за допомогою реакцій комплексоутворення? Наведіть приклади.

20. Чи можна використовувати реакції комплексоутворення як якісні реакції на іони металів? Наведіть приклади.

Періодична система елементів Д.І. Менделєєва

	I A	II A											III A	IV A	V A	VI A	VII A	VIII A
1	**1H** Гідроген 1.0079 $1S^1$																	**2He** Гелій 4.0026 $1S^2$
2	**3Li** Літій 6.941 $2S^1$	**4Be** Берилій 9.0122 $2S^2$											**5B** Бор 10.811 $2S^22P^1$	**6 C** Карбон 12.011 $2S^22P^2$	**7 N** Нітроген 14.007 $2S^22P^3$	**8O** Оксиген 15.999 $2S^22P^4$	**9F** Флюор 18.998 $2S^22P^5$	**10Ne** Неон 20.18 $2S^22P^6$
3	**11Na** Натрій 22.990 $3S^1$	**12Mg** Магній 24.305 $3S^2$	**III Б**	**IV Б**	**V Б**	**VI Б**	**VII Б**	**VIII Б**	**VIII Б**	**VIII Б**	**I Б**	**II Б**	**13 Al** Алюміній 26.982 $3S^23P^1$	**14 Si** Силіцій 28.086 $3S^23P^2$	**15P** Фосфор 30.974 $3S^23P^3$	**16S** Сульфур 32.066 $3S^23P^4$	**17Cl** Хлор 35.453 $3S^23P^5$	**18Ar** Аргон 39.948 $3S^23P^6$
4	**19K** Калій 39.098 $4S^1$	**20Ca** Кальцій 40.078 $4S^2$	**21Sc** Скандій 44.956 $3d^14S^2$	**22Ti** Титан 47.67 $3d^24S^2$	**23V** Ванадій 50.942 $3d^34S^2$	**24Cr** Хром 51.996 $3d^54S^1$	**25Mn** Манган 54.938 $3d^54S^2$	**26Fe** Ферум 55.845 $3d^64S^2$	**27Co** Кобальт 58.933 $3d^74S^2$	**28Ni** Нікель 58.693 $3d^84S^2$	**29Cu** Купрум 63.546 $3d^{10}4S^1$	**30Zn** Цинк 65.39 $3d^{10}4S^2$	**31Ga** Галій 69.723 $4S^24P^1$	**32Ge** Германій 72.61 $4S^24P^2$	**33As** Арсен 74.922 $4S^24P^3$	**34Se** Селен 78.96 $4S^24P^4$	**35Br** Бром 79.904 $4S^24P^5$	**36Kr** Криптон 83.80 $4S^24P^6$
5	**37Rb** Рубідій 85.468 $5S^1$	**38Sr** Стронцій 87.62 $5S^2$	**39Y** Ітрій 88.906 $4d^15S^2$	**40Zr** Цирконій 91.224 $4d^25S^2$	**41Nb** Ніобій 92.906 $4d^45S^1$	**42Mo** Молібден 95.94 $4d^55S^1$	**43Tc** Технецій 98.906 $4d^65S^1$	**44Ru** Рутеній 101.07 $4d^75S^1$	**45Rh** Родій 102.91 $4d^85S^1$	**46Pd** Паладій 106.42 $4d^{10}$	**47Ag** Аргентум 107.87 $4d^{10}5S^1$	**48Cd** Кадмій 112.41 $4d^{10}5S^2$	**49 In** Індій 114.82 $5S^25P^1$	**50Sn** Станум 118.71 $5S^25P^2$	**51Sb** Стибій 121.76 $5S^25P^3$	**52Te** Телур 127.60 $5S^25P^4$	**53 I** Йод 126.90 $5S^25P^5$	**54Xe** Ксенон 131.29 $5S^25P^6$
6	**55Cs** Цезій 132.91 $6S^1$	**56Ba** Барій 137.33 $6S^2$	**57La** Лантан 138.91 $5d^16S^2$	**72Hf** Гафній 178.49 $5d^26S^2$	**73Ta** Тантал 180.95 $5d^36S^2$	**74W** Вольфрам 183.84 $5d^46S^2$	**75Re** Реній 186.21 $5d^56S^2$	**76Os** Осмій 190.23 $5d^66S^2$	**77 Ir** Іридій 192.22 $5d^76S^2$	**78Pt** Платина 195.08 $5d^96S^1$	**79Au** Аурум 196.97 $5d^{10}6S^1$	**80Hg** Меркурій 200.59 $5d^{10}6S^2$	**81 Tl** Талій 204.38 $6P^1$	**82Pb** Плюмбум 207.2 $6P^2$	**83Bi** Бісмут 208.98 $6S^26P^3$	**84Po** Полоній 209.98 $6S^26P^4$	**85At** Астат 209.99 $6S^26P^5$	**86Rn** Радон 222.02 $6S^26P^6$
7	**87Fr** Францій 223.02 $7S^1$	**88Ra** Радій 226.03 $7S^2$	**89Ac** Актиній 227.03 $6d^17S^2$	**104Ung** Уннілквадій 261.11	**105Unp** Унніл ен- тій 262.11	**106Unh** Уннілгексій 263.12	**107Uns** Уннілсептій 262.12											

Схема елемента: **78 Pt** — Платина, 195.08, $5d^96S^1$; А томний; Назва; Відн осна; Валентні

Лантаноїди	**58Ce** Церій 140.12 $4f^26S^2$	**59Pr** Празеодим 140.91 $4f^36S^2$	**60Nd** Неодим 144.24 $4f^46S^2$	**61Pm** Прометій 146.92 $4f^56S^2$	**62Sm** Самарій 150.36 $4f^66S^2$	**63Eu** Європій 151.96 $4f^76S^2$	**64Gd** Гадоліній 157.25 $4f^75d^16S^2$	**65Tb** Тербій 158.93 $Xe4f^96S^2$	**66Dy** Диспрозій 162.50 $4f^{10}6S^2$	**67Ho** Гольмій 164.93 $4f^{11}6S^2$	**68Er** Ербій 167.26 $4f^{12}6S^2$	**69Tm** Тулій 168.93 $4f^{13}6S^2$	**70Yb** Итербій 173.04 $4f^{14}6S^2$	**71Lu** Лютерцій 174.97 $4f^{14}5d^16S^2$
Актиноїди	**90Th** Торій 232.04 $6d^27S^2$	**91Pa** Протактиній 231.04 $5f^26d^17S^2$	**92U** Уран 238.03 $5f^36d^17S^2$	**93Np** Нептуній 237.05 $5f^46d^17S^2$	**94Pu** Плутоній 244.06 $5f^67S^2$	**95Am** Америцій 243.06 $5f^77S^2$	**96Cm** Кюрій 247.07 $5f^76d^17S^2$	**97Bk** Берклій 247.07 $5f^97S^2$	**98Cf** Каліфорній 251.08 $5f^{10}7S^2$	**99Es** Ейнштейній 252.08 $5f^{11}7S^2$	**100Fm** Фермій 257.10 $5f^{12}7S^2$	**101Md** Менделєвій 258.10 $5f^{13}7S^2$	**102No** Нобелій 259.10 $5f^{14}7S^2$	**103Lr** Лоуренсій 262.11 $5f^{14}6d^17S^2$

Таблиця 2

Розчинність солей і основ у воді

	K^+	Na^+	NH_4^+	Ag^+	Ca^{2+}	Ba^{2+}	Mg^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Mn^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Sn^{2+}	Fe^{2+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}	Bi^{3+}	Al^{3+}
OH^-	р	р	р	–	м	р	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н
F^-	р	р	р	р	н	м	н	р	м	м	н	р	н	р	м	н	н	р	м
Cl^-	р	р	р	н	р	р	р	р	р	р	р	р	м	р	р	р	р	р	р
Br^-	р	р	р	н	р	р	р	р	р	р	р	р	м	р	–	р	р	р	р
I^-	р	р	р	н	р	р	р	р	р	р	р	р	н	м	р	–	р	н	р
S^{2-}	р	р	р	н	м	р	м	н	н	н	н	н	н	н	н	н	–	н	–
BO_3^{3-}	р	р	р	н	м	–	н	–	н	–	–	–	н	н	–	–	–	–	–
CN^-	р	р	р	н	р	р	р	н	р	н	–	н	м	–	н	–	–	–	–
CH_3COO^-	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р
CO_3^{2-}	р	р	р	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	–	н	–	–	н	–
$C_2O_4^{2-}$	р	р	р	н	н	н	н	н	н	н	н	н	н	–	н	р	м	н	н
CrO_4^{2-}	р	р	р	н	м	н	р	м	–	–	р	н	н	–	–	р	н	н	р
IO_3^-	р	р	р	н	–	н	р	м	м	–	м	–	н	–	–	–	–	н	–
NO_3^-	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	р	–	р	р	р	р	р
SO_3^{2-}	р	р	р	н	н	н	р	–	м	–	–	н	н	–	н	–	–	–	–
SO_4^{2-}	р	р	р	м	м	н	р	р	р	р	р	р	н	р	р	р	р	р	р
SCN^-	р	р	р	н	р	р	р	р	м	р	н	р	р	–	р	р	р	–	р
SiO_3^{2-}	р	р	р	–	н	н	н	н	н	н	–	н	н	–	н	н	н	–	н
PO_4^{3-}	р	р	р	н	н	м	н	н	н	н	н	н	н	–	н	н	н	н	н

Умовні позначення:

«р» – розчинні сполуки (> 1 г на 100 мл води)

«м» – малорозчинні сполуки (0,1–1г на 100мл води)

«н» – нерозчинні сполуки (0,001–0,1г на 100мл води)

«–» – сполуки не існують або розкладаються водо

Таблиця 3

Електронегативність елементів за шкалою Полінга

	IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB	VIIIB	VIIIB	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	H 2,1																	He
2	Li 1,0	Be 1,5											B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne
3	Na 0,9	Mg 1,2											Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar
4	K 0,8	Ca 1,0	Sc 1,3	Ti 1,5	V 1,6	Cr 1,6	Mn 1,5	Fe 1,8	Co 1,8	Ni 1,8	Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	Kr
5	Rb 0,8	Sr 1,0	Y 1,2	Zr 1,4	Nb 1,6	Mo 1,8	Tc 1,9	Ru 2,2	Rh 2,2	Pd 2,2	Ag 1,9	Cd 1,6	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	Xe
6	Cs 0,7	Ba 0,9	La* 1,1	Hf 1,3	Ta 1,5	W 1,7	Re 1,9	Os 2,2	Ir 2,2	Pt 2,2	Au 2,4	Hg 1,9	Tl 1,8	Pb 1,8	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	Rn
7	Fr 0,7	Ra 0,9	Ac** 1,1															

* Лантаноїди: 1,1 – 1,6 ** Актиноїди: 1,2 – 1,5

Таблиця 4.1

Найважливіші окисники

Окисник	Іон, молекула або група окисник	середовище	Продукт відновлення
I група ПС			
Сполуки Cu(II)	-	*кисле*	**Cu^0 або сполуки Cu (I) (*наприклад* CuCl)**
	-	*лужне*	**Cu_2O або Cu^0**
Сполуки Ag(I)	-	*будь яке*	**Ag^0**
Сполуки Au(III)	-	*будь яке*	**Au^0 або сполуки Au(I) (*наприклад* AuCl)**
II група ПС			
Сполуки Hg(II)	**Hg^{2+}**	*кисле нейтральне*	**Hg^0 або сполуки Hg(I): *сіль (наприклад Hg_2Cl_2)***
		лужне	**Hg^0 *або* Hg_2O**
Сполуки Hg(I)	-	*будь яке*	**Hg^0**
IV група ПС			
PbO_2, Pb_3O_4, $K_2[Pb(OH)_6]$	-	*кисле*	**Сіль Pb^{2+}, *наприклад* $Pb(NO_3)_2$**
	$[Pb(OH)_6]^{2-}$	*лужне(КОН)*	***в розчині* – $K_2[Pb(OH)_4]$, *в розплаві* – K_2PbO_2**
V група ПС			
HNO_3 концентрована	**NO_3^-**	*кисле*	**NO_2**
HNO_3 розведена	**NO_3^-**	*кисле*	**NO**
$NaNO_2$, KNO_2	**HNO_2**	*кисле*	**NO**
$NaNO_3$, KNO_3	**NO_3^-**	*лужне*	**$NaNO_2$, KNO_2**
$NaBiO_3$	**$NaBiO_3$**	*кисле*	**Сіль Bi^{3+}**
P	-	*будь яке*	**PH_3**
H_3AsO_4, K_3AsO_4	**H_3AsO_4**	*кисле*	**H_3AsO_3**
	AsO_4^{3-}	*лужне(КОН)*	**AsO_3^{3-} , *наприклад* K_3AsO_3**
VI група ПС			
K_2CrO_4 $K_2Cr_2O_7$	**CrO_4^{2-} $Cr_2O_7^{2-}$**	*кисле*	**сіль Cr^{3+} *з кислотою, що була взята для підкислення***
		нейтральне	**$Cr(OH)_3$ *або основна сіль***
		лужне(КОН)	***в розчині* – $K_3[Cr(OH)_6]$, *в розплаві* – $KCrO_2$**
H_2SO_4 (концентрована)	**HSO_4^{2-}**	*кисле*	**SO_2**
			H_2S *(при взаємодії з сильними відновн.)*
H_2SeO_4	**SeO_4^{2-}**	*кисле*	**SeO_2**
$(NH_4)_2S_2O_8$ (пероксосульфат) *(NH_4-SO_3-O^{-1}—O^{-1}-SO_3-NH_4)*	**$S_2O_8^{2-}$ пероксогрупа**	*будь яке*	**$(NH_4)_2SO_4$**
H_2O_2, Na_2O_2	**пероксогрупа**	*будь яке*	**H_2O, NaOH**
O_2	-	*будь яке*	**O^{-2} (у *складі сполук: H_2O, оксиди, гідроксиди та ін)***
S	-	*будь яке*	**S^{2-} *(у складі H_2S або її солей)***
VII група ПС			
$KMnO_4$	**MnO_4^-**	*кисле*	**сіль Mn^{2+} *з кислотою, що була взята для підкислення***
	MnO_4^-	*нейтральне*	**MnO_2**
	MnO_4^-	*лужне*	**K_2MnO_4**
K_2MnO_4	**MnO_4^{2-}**	*кисле*	**сіль Mn^{2+}(*наприклад* $MnCl_2$)**
	MnO_4^{2-}	*нейтральне*	**MnO_2**
MnO_2	-	*кисле*	**сіль Mn^{2+} (*наприклад* $MnCl_2$)**
KClO	**ClO^-**	*будь яке*	**Cl^- (наприклад KCl, HCl)**
$KClO_2$	**ClO_2^-**		
$KClO_3$	**ClO_3^-**		
$KClO_4$	**ClO_4^-**		
$KBrO_n$, KIO_n (n=1-4)	**BrO_n^-, IO_n^-**	*будь яке*	**Br_2, I_2 або Br^- , I^- (*наприклад*: HBr, KBr)**
F_2, Cl_2, Br_2, I_2	-	*будь яке*	**F^-, Cl^-, Br^-, I^- (*наприклад*: HCl, KCl тощо)**
VIII група ПС			
K_2FeO_4	**FeO_4^{2-}**	*кисле*	**сіль Fe^{3+} *з кислотою, що була взята для підкислення***
	-	*лужне, нейтральне*	**$Fe(OH)_3$**
Сполуки Fe(III) (сіль Fe^{+3}, оксиди, $Fe(OH)_3$)	**Fe^{3+}**	*кисле*	**сіль Fe^{2+} (*наприклад* $FeSO_4$)**
	-	*нейтральне*	**$Fe(OH)_2$ або сіль Fe^{2+} (*наприклад* $FeSO_4$)**
Me_2O_3 ,MeOOH (Me=*Co,Ni*)	-	*кисле*	**сіль Me^{2+} (*наприклад* $NiCl_2$, $CoSO_4$)**

Таблиця 4.2

Найважливіші відновники

Відновник	Іон, молекула або група відновник	середовище	Окисна форма	
Метали				
Me^0	**-**	*кисле*	**Сіль Me^{n+} n=1-4**	
Амфотерні метали ***(Be, Zn, Al, Sn, Pb, Cr, Sb тощо)***	**-**	*кисле*	**Сіль Me^{n+} n=1-4**	
	-	*лужне*	***гідроксокомплекс більш стійкого ступеня окиснення* Me (*н-д*: $K_3[Al(OH)_6]$, $K_2[Zn(OH)_4]$)**	
IV група ПС				
Сполуки Sn(II): ***(Сіль Sn^{2+}, SnO, $Sn(OH)_2$, $K_2[Sn(OH)_4]$)***	**Sn^{2+}**	*кисле*	**сіль Sn^{4+}** ***з кислотою, що була взята для підкислення***	
	$[Sn(OH)_4]^{2-}$	*лужне*	***в розчині*** **– $K_2[Sn(OH)_6]$,** ***в розплаві*** **– K_2SnO_3**	
C, CO	**-**	*кисле*	**CO_2**	
V група ПС				
KNO_2, $NaNO_2$	**кисле – HNO_2 лужне – NO_2^-**	*будь яке*	**NO_3^-,** ***наприклад*** **KNO_3, $NaNO_3$**	
NH_3	**-**	*будь яке*	**N_2**	
N_2H_4 , $N_2H_6SO_4$	**$N_2H_6^{2+}$**	*будь яке*	**N_2**	
NH_2OH, $[NH_3OH]Cl$	**NH_3OH^+**	*будь яке*	**N_2**	
P (урозчині), PH_3 H_3PO_3, K_2HPO_3 H_3PO_2 , KH_2PO_2	**H_3PO_3 $H_2PO_2^-$**	*кисле, нейтральне*	**H_3PO_4**	
	-	*лужне*	**PO_4^{3-}, наприклад K_3PO_4**	
H_3AsO_3, K_3AsO_3	**H_3AsO_3**	*кисле*	**H_3AsO_4**	
	AsO_3^{3-}	*лужне*	**AsO_4^{3-},** ***наприклад*** **K_3AsO_4**	
VI група ПС				
H_2S (солі S^{-2})	**кисле H_2S лужне S^{2-}**	*будь яке*	**S^0**	***Із збільшенням сили окисника***
			H_2SO_4 , K_2SO_4	
Сполуки S(IV) : ***(SO_2, H_2SO_3 , K_2SO_3)***	**кисле – H_2SO_3 лужне – SO_3^{2-}**	*будь яке*	**SO_4^{2-},** ***наприклад*** **H_2SO_4 , K_2SO_4**	
$Na_2S_2O_3$ ***($Na_2SO_3S^{-2}$)***	**$S_2O_3^{2-}$**	*будь яке*	**S^0 або SO_4^{2-},** ***наприклад*** **H_2SO_4, Na_2SO_4**	
S ***(у розчині)***	**-**	*будь яке*	**H_2SO_4 , K_2SO_4**	
Сполуки Cr(III): **(сіль Cr^{3+}, $Cr(OH)_3$, $K_3[Cr(OH)_6]$)**	**$[Cr(OH)_6]^{3-}$**	*лужне (KOH)*	**CrO_4^{2-} ,** ***наприклад*** **K_2CrO_4**	
	Cr^{3+}	*кисле*	**$Cr_2O_7^{2-}$,** ***наприкл.*** **$K_2Cr_2O_7$ (*з дуже сильними окисн.*)**	
H_2O_2	**пероксогрупа**	*будь яке*	**O_2**	
VII група ПС				
H_2	**-**	*будь яке*	**H^+:** ***у складі*** **H_2O**	
HCl концентрована	**Cl^-**	*кисле*	**Cl_2**	
HBr (KBr)	**Br^-**	*будь яке*	**Br_2**	
HI (KI)	**I^-**	*будь яке*	**I_2**	
I_2	**-**	*кисле нейтральне*	**HIO_3**	
	-	*лужне*	**IO_3^- ,** ***наприклад*** **KIO_3**	
Сіль Mn^{2+}	**Mn^{2+}**	*нейтральне*	**MnO_2**	
	$Mn(OH)_2$	*лужне*	**MnO_4^- ,** ***наприклад*** **K_2MnO_4**	
	Mn^{2+}	*кисле*	**MnO_4^- ,** ***наприклад*** **$HMnO_4$ (*з дуже сильними окисн.*)**	
K_2MnO_4	**MnO_4^{2-}**	*кисле*	**MnO_4^- ,** ***наприклад*** **$KMnO_4$**	
VIII група ПС				
Сполуки Fe(II) ***(сіль Fe^{2+}, оксиди, $Fe(OH)_2$)***	**Fe^{2+}**	*кисле*	**сіль Fe^{3+}** ***з кислотою, що була взята для підкислення***	
	-	*лужне, нейтральне*	**$Fe(OH)_3$**	
Солі Co^{2+}, Ni^{2+}	**$Co(OH)_2$, $Ni(OH)_2$**	*лужне*	**$Co(OH)_3$, $Ni(OH)_3$**	

Таблиця 4.3

Відношення металів до кислот

Ме розташований до Н	Кислота	Ме розташований після Н
Сіль + $\mathbf{H_2}$	$\mathbf{H}_2SO_4$*(розв),* $\mathbf{H}Cl$*(розв)*	**Не реагує**
Сіль + $\mathbf{H_2S}$ (*SO_2*) +H_2O	$H_2\mathbf{S}O_4$ (*конц)*	Сіль+ $\mathbf{SO_2}$ +H_2O
Сіль+ $\mathbf{NO_2}$ + H_2O *(для лужн та луж.-зем. Ме —* $\mathbf{N_2O}$*)*	$H\mathbf{N}O_3$ (*конц)*	Сіль + $\mathbf{NO_2}$ + H_2O
Сіль + H_2O + + $\xrightarrow{\mathbf{NO,\ N_2O,\ N_2,\ NH_4NO_3}}$ *із збільшенням активності металу*	$H\mathbf{N}O_3$ (*розв)*	Сіль + $\mathbf{NO}$ + H_2O

Li Rb K Ba Sr Ca Na Mg Be Al Ti Mn Zn Cr Fe Cd Co Ni Sn Pb **H_2** Sb Bi Cu Hg Ag Pd Pt Au

Відновні властивості металів зменшуються

Li^+ Rb^+ K^+ Ba^{2+} Sr^{2+} Ca^{2+} Na^+ Mg^{2+} Be^{2+} Al^{3+} Ti^{4+} Mn^{2+} Zn^{2+} Cr^{3+} Fe^{2+} Cd^{2+} Co^{2+} Ni^{2+} Sn^{2+} Pb^{2+}

$\xrightarrow{\boldsymbol{2H^+}}$

Sb^{3+} Bi^{3+} Cu^{2+} Ag^+ Pd^{2+} Pt^{2+} Au^{3+}

Таблиця 4.4.

Стандартні окислювальні потенціали (E^0) відносно потенціалу стандартного водневого електрода при 25^0C:

Рівняння процесу	**E^0, В**
Алюміній	
$Al(OH)_3\downarrow + 3e^- = Al + 3OH^-$	–2,29
$[Al(OH)_4]^- + 3e^- = Al + 4OH^-$	–2,35
$Al^{3+} + 3e^- = Al$	–1,663
Аргентум	
$Ag^{2+} + e^- = Ag^+$	+2,00
$Ag^+ + e^- = Ag\downarrow$	+0,7994
$AgBr\downarrow + e^- = Ag\downarrow + Br^-$	+0,071
$AgCH_3COO\downarrow + e^- = Ag\downarrow + CH_3COO^-$	+0,64
$AgCN\downarrow + e^- = Ag\downarrow + CN^-$	–0,04
$[Ag(CN)_2]^- + e^- = Ag\downarrow + 2CN^-$	–0,29
$[Ag(CN)_3]^{2-} + e^- = Ag\downarrow + 3CN^-$	–0,51
$AgCNO\downarrow + e^- = Ag\downarrow + CNO^-$	+0,41
$Ag_2CO_3\downarrow + e^- = Ag\downarrow + CO_3^{2-}$	+0,46
$Ag_2C_2O_4\downarrow + 2e^- = 2Ag\downarrow + C_2O_4^{2-}$	+0,465
$AgCl\downarrow + e^- = Ag\downarrow + Cl^-$	+0,222
$Ag_2CrO_4\downarrow + 2e^- = 2Ag\downarrow + CrO_4^{2-}$	+0,447
$AgI\downarrow + e^- = Ag\downarrow + I^-$	–0,152
$AgIO_3\downarrow + e^- = Ag\downarrow + IO_3^-$	+0,35
$Ag[(NH_3)_2]^+ + e^- = Ag\downarrow + 2NH_3$	+0,373
$AgNO_2\downarrow + e^- = Ag\downarrow + NO_2^-$	+0,59
$Ag_2O\downarrow + H_2O + 2e^- = 2Ag\downarrow + 2OH^-$	+0,342
$Ag_2S\downarrow + 2e^- = 2Ag\downarrow + S^{2-}$	–0,71
$AgSCN\downarrow + e^- = Ag\downarrow + SCN^-$	+0,09
$[Ag(SO_3)_2]^{3-} + e^- = Ag\downarrow + 2SO_3^{2-}$	+0,43
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + e^- = Ag\downarrow + 2S_2O_3^{2-}$	+0,01
$Ag_2SO_4\downarrow + 2e^- = 2Ag\downarrow + SO_4^{2-}$	+0,653
Арсен	
$As\downarrow + 3H^+ + 3e^- = AsH_3\uparrow$	–0,60
$As\downarrow + 3H_2O + 3e^- = AsH_3\uparrow + 3OH^-$	–1,43
$HAsO_2 + 3H^+ + 3e^- = As\downarrow + 2H_2O$	+0,234
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- = HAsO_2 + 2H_2O$	+0,56
$AsO_2^- + 2H_2O + 3e^- = As\downarrow + 4OH^-$	–0,68
$AsO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- = AsO_2^- + 4OH^-$	–0,71
Аурум	
$Au^{3+} + 2e^- = Au^+$	+1,41
$Au^{3+} + 3e^- = Au\downarrow$	+1,50
$Au^{2+} + e^- = Au^+$	+1,8
$Au^+ + e^- = Au\downarrow$	+1,692
$Au(OH)_3 + 3H^+ + e^- = Au + 3H_2O$	+1,45
$[AuBr_2]^- + e^- = Au\downarrow + 2Br^-$	+0,96
$[AuBr_4]^- + 3e^- = Au\downarrow + 4Br^-$	+0,85
$[Au(CN)_2]^- + e^- = Au\downarrow + 2CN^-$	–0,61
$[AuCl_2]^- + e^- = Au\downarrow + 2Cl^-$	+1,15
$[AuCl_4]^- + 3e^- = Au\downarrow + 4Cl^-$	+1,00
$H_2AuO_3^- + H_2O + 3e^- = Au\downarrow + 4OH^-$	+0,7

$[Au(SCN)_2]^- + e^- = Au\downarrow + 2SCN^-$	+0,66
$[Au(SCN)_4]^- + 3e^- = Au\downarrow + 4SCN^-$	+0,64
Бісмут	
$Bi^{3+} + 3e^- = Bi\downarrow$	+0,317
$Bi^+ + e^- = Bi\downarrow$	+0,5
$Bi^{3+}\ 2e^- = Bi^+$	+0,2
$BiO^+ + 2H^+ + 3e^- = Bi\downarrow + H_2O$	+0,32
$Bi\downarrow + 3H^+ + 3e^- = BiH_3\uparrow$	<–0,8
$Bi_2O_3\downarrow + 3H_2O + 6e^- = 2Bi\downarrow + 6OH^-$	–0,46
$BiOCl\downarrow + 2H^+ + 3e^- = Bi\downarrow + H_2O + Cl^-$	+0,16
$NaBiO_3\downarrow + 4H^+ + 2e^- = BiO^+ + Na^+ + 2H_2O$	>+1,8
$Bi(OH)_3 + 3e^- = Bi + 3OH^-$	–0,46
Бор	
$BO_3^{3-} + 6H^+ + e^- = B + 3H_2O$	–0,165
$H_2BO_3^- + H_2O + 3e^- = B\downarrow + 4OH^-$	–1,79
$H_2BO_3^- + 5H_2O + 8e^- = BH_4^- + 8OH^-$	–1,24
Бром	
$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	+1,087
$Br_3^- + 2e^- = 3Br^-$	+1,05
$2HBrO + 2H^+ + 2e^- = Br_2 + 2H_2O$	+1,6
$2BrO^- + 2H_2O + 2e^- = Br_2 + 4OH^-$	+0,45
$HBrO + H^+ + 2e^- = Br^- + H_2O$	+1,34
$BrO^- + H_2O + 2e^- = Br^- + 2OH^-$	+0,76
$BrO_3^- + 5H^+ + 4e^- = HBrO + 2H_2O$	+1,45
$BrO_3^- + 2H_2O + 4e^- = BrO^- + 4OH^-$	+0,54
$2BrO_3^- + 12H^+ + 10e^- = Br_2 + 6H_2O$	+1,52
$2BrO_3^- + 6H_2O + 10e^- = Br_2 + 12OH^-$	+0,5
$BrO_3^- + 6H^+ + 6e^- = Br^- + 3H_2O$	+1,45
$BrO_3^+ + 3H_2O + 6e^- = Br^- + 6OH^-$	+0,61
$BrO_4^- + 2H^+ + 2e^- = BrO_3^- + H_2O$	+1,88
Ванадій	
$V^{3+} + e^- = V^{2+}$	–0,255
$V^{2+} + 2e^- = V\downarrow$	–1,18
$V^{3+} + 3e^- = V\downarrow$	–0,87
$VO_2^+ + 2H^+ + e^- = VO^{2+} + H_2O$	+1,000
$V_2O_5 + 6H^+ + 2e^- = 2VO^{2+} + 3H_2O$	+0,957
$VO_2^+ + 4H^+ + 5e^- = V\downarrow + 2H_2O$	–0,254
$VO_4^{3-} + 6H^+ + 2e^- = VO^+ + 3H_2O$	+1,26
$V_2O_5 + 10H^+ + 10e^- = 2V + 5H_2O$	–0,242
$H_2VO_4^- + 4H^+ + e^- = VO^{2+} + 3H_2O$	+1,31
Вольфрам	
$W^{3+} + e^- = W$	+0,1
$WO_2\downarrow + 4H^+ + 4e^- = W\downarrow + 2H_2O$	–0,12
$WO_3\downarrow + 6H^+ + 6e^- = W\downarrow + 3H_2O$	–0,09
$2WO_3\downarrow + 2H^+ + 2e^- = W_2O_5\downarrow + H_2O$	–0,03
$WO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = W\downarrow + 4H_2O$	+0,05
$WO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- = W\downarrow + 8OH^-$	–1,05
Германій	
$Ge\downarrow + 4H^+ + 4e^- = GeH_4\uparrow$	–0,3
$Ge^{2+} + 2e^- = Ge\downarrow$	+0,24

$Ge^{4+} + 4e^- = Ge\downarrow$	+0,124
$GeO\downarrow + 2H^+ + 2e^- = Ge\downarrow + H_2O$	–0,29
$GeO_2\downarrow + 4H^+ + 4e^- = Ge\downarrow + 2H_2O$	–0,15
$H_2GeO_3 + 4H^+ + 4e^- = Ge\downarrow + 3H_2O$	–0,182
$GeO_2\downarrow + 2H^+ + 2e^- = GeO\downarrow_{(коричневий)} + H_2O$	–0,12
$HGeO_3^- + 2H_2O + 4e^- = Ge\downarrow + 5OH^-$	–1,0
Гідроген	
$H_2 + 2e^- = 2H^-$	–2,251
$2H_2O + 2e^- = H_2\uparrow + 2OH^-$	–0,828
$2H^+ + 2e^- = H_2\uparrow$	0,0000
$2H^+(10^{-7}M) + 2e^- = H_2\uparrow$	–0,414
Іод	
$IO_3^- + 3H_2O + 6e^- = I^- + 6OH^-$	+0,25
$I_2\downarrow + 2e^- = 2I^-$	+0,536
$I_2 + 2e^- = 2I^-$	+0,621
$I_3^- + 2e^- = 3I^-$	+0,545
$2IBr + 2e^- = I_2\downarrow + 2Br^-$	+1,02
$2IBr_2^- + 2e^- = I_2\downarrow + 4Br^-$	+0,87
$2HIO + 2H^+ + 2e^- = I_2\downarrow + 2H_2O$	+1,45
$2IO^- + 2H_2O + 2e^- = I_2\downarrow + 4OH^-$	+0,45
$HIO + H^+ + 2e^- = I^- + H_2O$	+0,99
$IO^- + H_2O + 2e^- = I^- + 2OH^-$	+0,49
$IO_3^- + 5H^+ + 4e^- = HIO + 2H_2O$	+1,14
$IO_3^- + 2H_2O + 4e^- = IO^- + 4OH^-$	+0,14
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- = I_2\downarrow + 6H_2O$	+1,19
$2IO_3^- + 6H_2O + 10e^- = I_2\downarrow + 12OH^-$	+0,21
$IO_3^- + 6H^+ + 6e^- = I^- + 3H_2O$	+1,08
$H_5IO_6 + H^+ + 2e^- = IO_3^- + 3H_2O$	+1,6
$H_3IO_6^{2-} + 2e^- = IO_3^- + 3OH^-$	+0,7
$H_5IO_6 + 7H^+ + 8e^- = I^- + 6H_2O$	+1,24
$H_3IO_6^{2-} + 3H_2O + 8e^- = I^- + 9OH^-$	+0,37
$IO_4^- + 2H^+ + 2e^- = IO_3^- + H_2O$	+1,64
Кадмій	
$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	–0,403
$CdCO_3\downarrow + 2e^- = Cd\downarrow + CO_3^{2-}$	–0,74
$[Cd(CN)_4]^{2-} + 2e^- = Cd\downarrow + 4CN^-$	–1,09
$[Cd(NH_3)_4]^{2+} + 2e^- = Cd\downarrow + 4NH_3$	–0,61
$[Cd(OH)_4]^{2-} + 2e^- = Cd + 4OH^-$	–0,658
$Cd(OH)_2\downarrow + 2e^- = Cd\downarrow + 2OH^-$	–0,81
$CdO + H_2O + 2e^- = Cd\downarrow + 2OH^-$	–0,783
$CdS\downarrow + 2e^- = Cd\downarrow + S^{2-}$	–1,17
Калій	
$K^+ + e^- = K\downarrow$	–2,923
Кальцій	
$Ca^{2+} + 2e^- = Ca\downarrow$	–2,79
$Ca^+ e^- = Ca$	–3,8
$Ca(OH)_2 + 2e^- = Ca\downarrow + 2OH^-$	–3,03
Карбон	
$CO_2\uparrow + 2H^+ + 2e^- = CO\uparrow + H_2O$	–0,12
$CO_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- = C\downarrow + 3H_2O$	+0,475

$C_6H_4O_{2(хінон)} + 2H^+ + 2e^- = C_6H_4(OH)_{2(гідрохінон)}$	+0,6994
$HCNO + 2H^+ + 2e^- = CH_3OH$	+0,19
$CH_3OH + 2H^+ + 2e^- = CH_4\uparrow + H_2O$	+0,59
$HCOH + 2H^+ + 2e^- = CH_3OH$	+0,19
$CH_3COH + 2H^+ + 2e^- = C_2H_5OH$	+0,19
$HCOOH + 2H^+ + 2e^- = HCHO + H_2O$	–0,01
$CO_2 + N_2 + 6H^+ + 6e^- = CO(NH_2)_2 + H_2O$	+0,1
$CO_2 + 2H^+ + 2e^- = HCOOH$	–0,20
Кобальт	
$Co^{3+} + e^- = Co^{2+}$	+1,95
$Co^{3+} + 3e^- = Co\downarrow$	+0,46
$Co^{2+} + 2e^- = Co\downarrow$	–0,29
$CoCO_3\downarrow + 2e^- = Co\downarrow + CO_3^{2-}$	–0,58
$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- = [Co(NH_3)_6]^{2+}$	+0,1
$[Co(NH_3)_6]^{2+} + 2e^- = Co\downarrow + 6NH_3$	–0,42
$[Co(CN)_6]^{3-} + e^- = [Co(CN)_6]^{4-}$	–0,83
$Co(OH)_2\downarrow + 2e^- = Co\downarrow + 2OH^-$	–0,71
$Co(OH)_3\downarrow + e^- = Co(OH)_2\downarrow + OH^-$	+0,17
Купрум	
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu\downarrow$	+0,345
$Cu^+ + e^- = Cu\downarrow$	+0,531
$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	+0,159
$Cu^{2+} + Br^- + e^- = CuBr\downarrow$	+0,64
$Cu^{2+} + Cl^- + e^- = CuCl\downarrow$	+0,54
$Cu^{2+} + I^- + e^- = CuI\downarrow$	+0,86
$CuBr\downarrow + e^- = Cu\downarrow + Br^-$	+0,033
$CuCl\downarrow + e^- = Cu\downarrow + Cl^-$	+0,137
$CuI\downarrow + e^- = Cu\downarrow + I^-$	–0,185
$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2e^- = Cu\downarrow + 4NH_3$	–0,07
$[Cu(NH_3)_2]^+ + e^- = Cu\downarrow + 2NH_3$	–0,07
$2Cu(OH)_2\downarrow + 2e^- = Cu_2O\downarrow + 2OH^- + H_2O$	–0,08
$Cu_2O\downarrow + H_2O + 2e^- = 2Cu\downarrow + 2OH^-$	–0,36
$Cu(OH)_2\downarrow + 2e^- = Cu\downarrow + 2OH^-$	–0,22
$CuS\downarrow + 2e^- = Cu\downarrow + S^{2-}$	–0,70
$Cu_2S\downarrow + 2e^- = 2Cu\downarrow + S^{2-}$	–0,88
Магній	
$Mg^{2+} + 2e^- = Mg\downarrow$	–2,37
$Mg(OH)_2 + 2e^- = Mg\downarrow + 2OH^-$	–2,69
Манган	
$Mn^{3+} + e^- = Mn^{2+}$	+1,51
$Mn^{2+} + 2e^- = Mn\downarrow$	–1,17
$[Mn(CN)_6]^{3-} + e^- = [Mn(CN)_6]^{4-}$	–0,244
$MnCO_3\downarrow + 2e^- = Mn\downarrow + CO_3^{2-}$	–1,48
$Mn(OH)_2\downarrow + 2e^- = Mn\downarrow + 2OH^-$	–1,55
$Mn_3O_4\downarrow + 8H^+ + 2e^- = 3Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,75
$MnO_2\downarrow + 4H^+ + 2e^- = Mn^{2+} + 2H_2O$	+1,23
$MnO_4^{2-} + 2H_2O + 2e^- = MnO_2\downarrow + 2OH^-$	+0,6
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- = MnO_2\downarrow + 2H_2O$	+1,69
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2\downarrow + 4OH^-$	+0,60
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,51

$MnO_4^- + e^- = MnO_4^{2-}$	+0,564
Меркурій	
$2Hg^{2+} + 2e^- = Hg_2^{2+}$	+0,907
$Hg^{2+} + 2e^- = Hg\downarrow$	+0,85
$Hg_2^{2+} + 2e^- = Hg\downarrow$	+0,792
$Hg_2Br_2\downarrow + 2e^- = 2Hg\downarrow + 2Br^-$	+0,1392
$Hg_2Cl_2\downarrow + 2e^- = 2Hg\downarrow + 2Cl^-$	+0,2682
$Hg_2I_2\downarrow + 2e^- = 2Hg\downarrow + 2I^-$	–0,040
$[Hg(CN)_4]^{2-} + 2e^- = Hg\downarrow + 4CN^-$	–0,37
$Hg_2C_2O_4\downarrow + 2e^- = 2Hg\downarrow + C_2O_4^{2-}$	+0,415
$Hg_2O + H_2O + 2e^- = 2Hg + OH^-$	+0,123
$HgO\downarrow_{\text{(червоний)}} + H_2O + 2e^- = Hg\downarrow + 2OH^-$	+0,098
$Hg(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- = Hg + 2H_2O$	+1,034
$HgS\downarrow + 2e^- = Hg\downarrow + S^{2-}$	–0,67
$Hg_2SO_4 + 2e^- = 2Hg\downarrow + SO_4^{2-}$	+0,615
Натрій	
$Na^+ + e^- = Na\downarrow$	–2,714
Нікель	
$Ni^{2+} + 2e^- = Ni\downarrow$	–0,228
$Ni(OH)_2\downarrow + 2e^- = Ni\downarrow + 2OH^-$	–0,72
$Ni(OH)_3\downarrow + e^- = Ni(OH)_2\downarrow + OH^-$	+0,49
$[Ni(NH_3)_6]^{2-} + 2e^- = Ni\downarrow + 6NH_3$	–0,49
$NiO_2\downarrow + 4H^+ + 2e^- = Ni^{2+} + 2H_2O$	+1,68
$NiS\downarrow\alpha + 2e^- = Ni\downarrow + S^{2-}$	–0,86
$NiS\downarrow\gamma + 2e^- = Ni\downarrow + S^{2-}$	–1,07
Нітроген	
$3N_2\uparrow + 2e^- = 2N_3^-$	–3,4
$N_2\uparrow + 4H_2O + 2e^- = 2NH_2OH + 2OH^-$	–3,04
$N_2\uparrow + 4H_2O + 4e^- = N_2H_4 + 4OH^-$	–1.15
$NO_2^- + H_2O + e^- = NO\uparrow + 2OH^-$	–0,46
$NO_3^- + 2H_2O + 3e^- = NO\uparrow + 4OH^-$	-0.14
$NO_3^- + H_2O + 2e^- = NO_2^- + 2OH^-$	–0,01
$NO_3^- + 2H^+ + e^- = NO_2\uparrow + H_2O$	+0,78
$NO_3^- + 10H^+ + 8e^- = NH_4^+ + 3H_2O$	+0,87
$NO_3^- + 3H^+ + 2e^- = HNO_2 + H_2O$	+0.94
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- = NO\uparrow + 2H_2O$	+0,957
$HNO_2 + H^+ + e^- = NO\uparrow + H_2O$	+0,99
$HN_3 + 11H^+ + 8e^- = 3NH_4^+$	+0,69
$3N_2\uparrow + 2H^+ + 2e^- = 2HN_3$	–3,1
$N_2\uparrow + 2H_2O + 4H^+ + 2e^- = 2(NH_3OH^+)$	–1,87
$N_2\uparrow + 5H^+ + 4e^- = N_2H_4{\cdot}H^+$	–0,23
$N_2\uparrow + 8H^+ + 6e^- = 2NH_4^+$	+0,26
$N_2\uparrow + 8H_2O + 6e^- = 2NH_4OH + 6OH^-$	–0,74
$N_2H_4{\cdot}H^+ + 3H^+ + 2e^- = 2NH_4^+$	+1,27
$N_2H_4 + 4H_2O + 2e^- = 2NH_4OH + 2OH^-$	+0,1
$NH_3OH^+ + 2H^+ + 2e^- = NH_4^+ + H_2O$	+1,35
$NH_2OH + 2H_2O + 2e^- = NH_4OH + 2OH^-$	+0,42
$NO_2^- + 6H_2O + 6e^- = NH_4OH + 7OH^-$	–0,15
$N_2O\uparrow + 2H^+ + 2e^- = N_2\uparrow + H_2O$	+1,77
$N_2O\uparrow + H_2O + 2e^- = N_2\uparrow + 2OH^-$	+0,94

$2NO\uparrow + 4H^+ + 4e^- = N_2\uparrow + 2H_2O$	+1,68
$2NO\uparrow + 2H_2O + 4e^- = N_2\uparrow + 4OH^-$	+0,85
$NO_3^- + H_2O + e^- = NO_2\uparrow + 2OH^-$	–0,86
$2NO_3^- + 12H^+ + 10e^- = N_2\uparrow + 6H_2O$	+1,24
$NO_3^- + 8H^+ + 6e^- = NH_3OH^+ + 2H_2O$	+0,73
$2NO_3^- + 17H^+ + 14e^- = N_2H_4{\cdot}H^+ + 6H_2O$	+0,84
$NO_3^- + 7H_2O + 8e^- = NH_4OH + 9OH^-$	–0,12
Оксиген	
$O_2\uparrow + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+1,229
$O_2\uparrow + 4H^+(10^{-7}M) + 4e^- = 2H_2O$	+0,815
$O_2\uparrow + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	+0,401
$O_2\uparrow + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	+0,682
$O_2\uparrow + H_2O + 2e^- = HO_2^- + OH^-$	–0,076
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- = 2H_2O$	+1,77
$HO_2^- + H_2O + 2e^- = 3OH^-$	+0,88
$O_3\uparrow + 2H^+ + 2e^- = O_2\uparrow + H_2O$	+2,07
$O_3\uparrow + H_2O + 2e^- = O_2\uparrow + 2OH^-$	+1,24
Плюмбум	
$Pb^{2+} + 2e^- = Pb\downarrow$	–0,126
$Pb^{4+} + 2e^- = Pb^{2+}$	+1,66
$Pb^{4+} + 4e^- = Pb\downarrow$	+0,77
$PbBr_2\downarrow + 2e^- = Pb\downarrow + 2Br^-$	–0,274
$PbCO_3\downarrow + 2e^- = Pb\downarrow + CO_3^{2-}$	–0,506
$PbCl_2\downarrow + 2e^- = Pb\downarrow + 2Cl^-$	–0,266
$PbF_2\downarrow + 2e^- = Pb\downarrow + 2F^-$	–0,350
$PbI_2\downarrow + 2e^- = Pb\downarrow + 2I^-$	–0,364
$PbO\downarrow + 2H^+ + 2e^- = Pb\downarrow + H_2O$	+0,25
$PbO\downarrow + H_2O + 2e^- = Pb\downarrow + 2OH^-$	–0,58
$[Pb(OH)_4]^{2-} + 2e^- = Pb\downarrow + 4OH^-$	–0.54
$PbO_2\downarrow + H_2O + 2e^- = PbO\downarrow + 2OH^-$	+0,28
$PbO_2\downarrow + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,455
$PbO_2\downarrow + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e^- = PbSO_4\downarrow + 2H_2O$	+1,69
$PbS\downarrow + 2e^- = Pb\downarrow + S^{2-}$	–0,91
$PbSO_4\downarrow + 2e^- = Pb\downarrow + SO_4^{2-}$	–0,355
Реній	
$Re^{3+} + 3e^- = Re\downarrow$	–0,18
$Re^{3+} + e^- = Re^{2+}$	–0,23
$Re^{2+} + e^- = Re^+$	+0,02
$Re^+ + e^- = Re\downarrow$	–0,324
$ReO_2\downarrow + 4H^+ + 4e^- = Re\downarrow + 2H_2O$	+0,26
$ReO_4^- + 8H^+ + 7e^- = Re\downarrow + 4H_2O$	+0,37
$ReO_4^- + 4H^+ + 3e^- = ReO_2\downarrow + 2H_2O$	+0,51
$ReO_4^- + 2H^+ + e^- = ReO_3\downarrow + H_2O$	+0,77
$ReO_4^- + 4H_2O + 7e^- = Re\downarrow + 8OH^-$	–0,584
$ReO_4^- + 2H_2O + 3e^- = ReO_2\downarrow + 4OH^-$	–0,595
$ReO_4^- + 8H^+ + 6Cl^- + 3e^- = [ReCl_6]^{2-} + 4H_2O$	+0,19
$[ReCl_6]^{2-} + 4e^- = Re\downarrow + 6Cl^-$	+0,5
Рутеній	
$Ru^{2+} + 2e^- = Ru\downarrow$	+0,45

$Ru^{3+} + 3e^- = Ru\downarrow$	+0,38
$RuCl_3 + 3e^- = Ru\downarrow + 3Cl^-$	+0,68
$RuO_4^- + e^- = RuO_4^{2-}$	+0,595
$RuO_4 + e^- = RuO_4^-$	+0,99
$RuO_4 + 8H^+ + 8e^- = Ru + 4H_2O$	+1,038
$RuO_2 + 4H^+ + 4e^- = Ru\downarrow + 2H_2O$	+0,79
$RuO_2 + 4H^+ + 2e^- = Ru^{2+} + 2H_2O$	+1,120
Селен	
$Se\downarrow + 2e^- = Se^{2-}$	–0,92
$Se\downarrow + 2H^+ + 2e^- = H_2Se_{(водн.)}$	–0,40
$Se\downarrow + 2H^+ + 2e^- = H_2Se\uparrow$	–0,082
$H_2SeO_3 + 4H^+ + 4e^- = Se\downarrow + 3H_2O$	+0,744
$SeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- = Se\downarrow + 6OH^-$	–0,366
$SeO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SeO_3 + H_2O$	+1,15
$SeO_4^{2-} + H_2O + 2e^- = SeO_3^{2-} + 2OH^-$	+0,05
Силіцій	
$Si\downarrow + 4H^+ + 4e^- = SiH_4\uparrow$	+0,10
$Si\downarrow + 4H_2O + 4e^- = SiH_4\uparrow + 4OH^-$	–0,73
$SiO_2 + 4H^+ + 4e^- = Si\downarrow + 2H_2O$	–0,86
H_2SiO_3(водн.) $+ 4H^+ + 4e^- = Si\downarrow + 3H_2O$	–0,79
$SiO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- = Si\downarrow + 6OH^-$	–1,7
Станум	
$Sn^{2+} + 2e^- = Sn\downarrow$	–0,140
$Sn^{4+} + 2e^- = Sn^{2+}$	+0,151
$Sn^{4+} + 4e^- = Sn\downarrow$	+0,01
$[Sn(OH)_4]^{2-} + 2e^- = Sn\downarrow + 4OH^-$	–0,91
$SnO_2 + 4H^+ + 4e^- = Sn\downarrow + 2H_2O$	–0,117
$SnO_2 + 2H_2O + 4e^- = Sn\downarrow + 4OH^-$	–0,945
$Sn(OH)_3^+ + 3H^+ + 2e^- = Sn^{2+} + 3H_2O$	+0,142
$SnO_2 + 4H^+ + 2e^- = Sn^{2+} + 2H_2O$	–0,094
$[Sn(OH)_6]^{2-} + 2e^- = [Sn(OH)_4]^{2-} + 2OH^-$	–0,93
Стибій	
$Sb^{3+} + 3e^- = Sb\downarrow$	+0,20
$Sb\downarrow + 3H^+ + 3e^- = SbH_3\uparrow$	–0,51
$SbO^+ + 2H^+ + 3e^- = Sb\downarrow + H_2O$	+0,212
$Sb_2O_3\downarrow + 6H^+ + 6e^- = 2Sb\downarrow + 3H_2O$	+0,152
$SbO_2^- + 2H_2O + 3e^- = Sb\downarrow + 4OH^-$	–0,675
$Sb_2O_5\downarrow + 4H^+ + 4e^- = Sb_2O_3\downarrow + 2H_2O$	+0,69
$Sb_2O_5\downarrow + 6H^+ + 4e^- = 2SbO^+ + 3H_2O$	+0,58
$SbO_3^- + 3H_2O + 2e^- = [Sb(OH)_4]^- + 2OH^-$	–0,43
Сульфур	
$S\downarrow + 2e^- = S^{2-}$	–0,476
$S\downarrow + 2H^+ + 2e^- = H_2S\uparrow$	+0,171
$5S\downarrow + 2e^- = S_5^{2-}$	–0,34
$S_4O_6^{2-} + 2e^- = 2S_2O_3^{2-}$	+0,09
$S_2O_3^{2-} + 6H^+ + 4e^- = 2S\downarrow + 3H_2O$	+0,5
$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- = S\downarrow + 3H_2O$	+0,45
$SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- = S\downarrow + 6OH^-$	–0,66
$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e^- = S_2O_3^{2-} + 3H_2O$	+0,40
$2SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- = S_2O_3^{2-} + 6OH^-$	–0,58

$2H_2SO_3 + H^+ + 2e^- = HS_2O_4^- + 2H_2O$	–0,08
$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- = S_2O_4^{2-} + 4OH^-$	–1,12
$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- = SO_3^{2-} + H_2O$	+0,22
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_2SO_3 + H_2O$	+0,17
$SO_4^{2-} + H_2O + 2e^- = SO_3^{2-} + 2OH^-$	–0,93
$2SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = S_2O_3^{2-} + 5H_2O$	+0,29
$2SO_4^{2-} + 5H_2O + 8e^- = S_2O_3^{2-} + 10OH^-$	–0,76
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- = S\downarrow + 4H_2O$	+0,36
$SO_4^{2-} + 4H_2O + 6e^- = S\downarrow + 8OH^-$	–0,75
$SO_4^{2-} + 10H^+ + 8e^- = H_2S + 4H_2O$	+0,31
$SO_4^{2-} + 8H^+ + 8e^- = S^{2-} + 4H_2O$	+0,149
$SO_4^{2-} + 4H_2O + 8e^- = S^{2-} + 8OH^-$	–0,68
$S_2O_8^{2-} + 2e^- = SO_4^{2-}$	+2,01
Телур	
$Te\downarrow + 2H^+ + 2e^- = H_2Te\uparrow$	–0,51
$Te\downarrow + 2e^- = Te^{2-}$	–0,95
$TeO_2 + 4H^+ = Te\downarrow + 2H_2O$	+0,53
$TeO_3^{2-} + 3H_2O + 4e^- = Te\downarrow + 6OH^-$	–0,57
$H_6TeO_6\downarrow + 2H^+ + 2e^- = TeO_2 + 4H_2O$	+1,02
$TeO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- = TeO_3^{2-} + H_2O$	+0,892
$TeO_4^{2-} + H_2O + 2e^- = TeO_3^{2-} + 2OH^-$	+0,4
Технецій	
$Tc^{2+} + 2e^- = Tc\downarrow$	–0,57
$Tc^{3+} + e^- = Tc^{2+}$	+0,3
$TcO_4^- + 8H^+ + 7e^- = Te\downarrow + H_2O$	+0,472
$TeO_4^{2-} + 8H^+ + 5e^- = Te^{2+} + 4H_2O$	+0,5
Титан	
$Ti^{2+} + 2e^- = Ti\downarrow$	–1,63
$Ti^{3+} + 3e^- = Ti\downarrow$	–1,23
$Ti^{4+} + 4e^- = Ti\downarrow$	–0,88
$TiO_2\downarrow + 4H^+ + 4e^- = Ti\downarrow + 2H_2O$	–0,86
$TiO^{2+} + 2H^+ + 4e^- = Ti\downarrow + H_2O$	–0,88
$TiO^{2+} + 2H^+ + 5H_2O + e^- = [Ti(H_2O)_6]^{3+}$	+0,1
$TiO_2 + 4H^+ + 2e^- = Ti^{2+} + 2H_2O$	–0,502
Ферум	
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0,771
$Fe^{3+} + 3e^- = Fe\downarrow$	–0,058
$Fe^{2+} + 2e^- = Fe\downarrow$	–0,473
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e^- = [Fe(CN)_6]^{4-}$	+0,364
$Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{3+} + e^- = Fe(C_{12}H_8N_2)_3^{2+}$	+1,06
$FeCO_3\downarrow + 2e^- = Fe\downarrow + CO_3^{2-}$	–0,756
$Fe(OH)_3\downarrow + e^- = Fe(OH)_2 + OH^-$	–0,56
$Fe(OH)_2 + 2e^- = Fe\downarrow + 2OH^-$	–0,877
$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- = Fe^{3+} + 4H_2O$	+2,20
$Fe_3O_4\downarrow + 8H^+ + 2e^- = 3Fe^{2+} + 4H_2O$	+1,21
$FeS\downarrow + 2e^- = Fe\downarrow + S^{2-}$	–0,95
Флуор	
$F_2 + 2e^- = 2F^-$	+2,77
$OF_2 + 2H^+ + 4e^- = 2F^- + H_2O$	+2,1
Фосфор	

$P\downarrow + 3H^+ + 3e^- = PH_3\uparrow$	+0,06
$P\downarrow + 3H_2O + 3e^- = PH_3\uparrow + 3OH^-$	–0,89
$H_3PO_2 + H^+ + e^- = P\downarrow + 2H_2O$	–0,51
$H_2PO_2^- + e^- = P\downarrow + 2OH^-$	–2,05
$H_3PO_3 + 3H^+ + 3e^- = P\downarrow + 3H_2O$	–0,5
$H_3PO_3 + 2H^+ + 2e^- = H_3PO_2 + H_2O$	–0,5
$HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e^- = H_2PO_2^- + 3OH^-$	–1,57
$H_3PO_4 + 5H^+ + 5e^- = P\downarrow + 4H_2O$	–0,41
$H_3PO_4 + 4H^+ + 4e^- = H_3PO_2 + 2H_2O$	–0,39
$H_3PO_4 + 2H^+ + 2e^- = H_3PO_3 + H_2O$	–0,276
$PO_4^{3-} + 2H_2O + 2e^- = HPO_3^{2-} + 3OH^-$	–1,12
Хлор	
$Cl_2\uparrow + 2e^- = Cl^-$	+1,359
$2HOCl + 2H^+ + 2e^- = Cl_2\uparrow + H_2O$	+1,63
$2ClO^- + 2H_2O + 2e^- = Cl_2\uparrow + 4OH^-$	+0,40
$HClO + H^+ + 2e^- = Cl^- + H_2O$	+1,5
$ClO^- + H_2O + 2e^- = Cl^- + 2OH^-$	+0,88
$2HClO_2 + 6H^+ + 6e^- = Cl_2\uparrow + 4H_2O$	+1,63
$HClO_2 + 3H^+ + 4e^- = Cl^- + 2H_2O$	+1,56
$ClO_2^- + 2H_2O + 4e^- = Cl^- + 4OH^-$	+0,77
$ClO_3^- + 6H^+ + 6e^- = Cl^- + 3H_2O$	+1,45
$2ClO_3^- + 12H^+ + 10e^- = Cl_2\uparrow + 6H_2O$	+1,47
$ClO_3^- + 3H_2O + 6e^- = Cl^- + 6OH^-$	+0,63
$ClO_4^- + 2H^+ + 2e^- = ClO_3^- + H_2O$	+1,19
$ClO_4^- + H_2O + 2e^- = ClO_3^- + 2OH^-$	+0,36
$2ClO_4^- + 16H^+ + 14e^- = Cl_2\uparrow + 8H_2O$	+1,39
$ClO_4^- + 8H^+ + 8e^- = Cl^- + 8H_2O$	+1,38
$ClO_4^- + 4H_2O + 8e^- = Cl^- + 8OH^-$	+0,56
Хром	
$Cr^{3+} + e^- = Cr^{2+}$	–0,41
$Cr^{3+} + 3e^- = Cr\downarrow$	–0,74
$Cr^{2+} + 2e^- = Cr\downarrow$	–0,91
$Cr(OH)_3\downarrow + 3e^- = Cr\downarrow + 3OH^-$	–1,3
$Cr(OH)_2\downarrow + 2e^- = Cr\downarrow + 2OH^-$	–1,4
$[Cr(OH)_6]^{3-} + 3e^- = Cr\downarrow + 6OH^-$	–1,2
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33
$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- = Cr^{3+} + 4H_2O$	+1,477
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- = [Cr(OH)_6]^{3-} + 2OH^-$	+0,945
$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e^- = Cr(OH)_3\downarrow + 5OH^-$	–0,13
Цинк	
$Zn^{2+} + 2e^- = Zn\downarrow$	–0,764
$[Zn(NH_3)_4]^{2+} + 2e^- = Zn\downarrow + 4NH_3$	–1,04
$Zn(OH)_2 + 2e^- = Zn\downarrow + 2OH^-$	–1,245
$[Zn(OH)_4]^{2-} + 2H_2O + 2e^- = Zn\downarrow + 4OH^-$	–1,216
$ZnS\downarrow_{(вурцит)} + 2e^- = Zn\downarrow + S^{2-}$	–1,40

Предметний, іменний покажчик

Авагадро А. *14*
Аквакомплекси *152*
Амфотерність *60, 121*
Аніон *111*
Арреніус С.А. *111*
Атом *8, 22, 23*

Бєкєтов М.М. *81*

Вааге П. *80*
Валентність *29, 35*
Вант-Гофф Я.Х. *86*
Вернер А. *143*
Відновник *135*
Водневий показник *123*

Галогенангідриди *65*
Гесс Г.І. *75*
Гесса закон *75*
Гіббс Д.У. *78*
Гібридизація *36*
Гідроксиди *55*
Гідроліз *126*
Гульдберг К.М. *80*
Гунд Ф. *28*
Густина *106*

Дальтон Д. *13*
Добуток розчинності *128*

Еквівалент *9, 11, 105*
Електроліт *111*
Електрон *8*
Електронегативність *30*
Енергія
- Гіббса *77*
- іонізації *30*

Ентальпія *73*
Ентропія *76*

Закон
- Авагадро *15*
- діючих мас *81, 89*
- збереження маси хімічних речовин *11*
- еквівалентів *12, 105*
- об'ємних відношень *14*
- періодичний закон *21*
- простих та кратних співвідношень *13*
- розведення Освальда *120*
- сталості складу *13*

Зв'язок
- водневий *41*
- донорно-акцепторний *38*
- іонний *39*
- ковалентний *33*
- металічний *40*

Ізомери *148*
Ізомерія
геометрична *148*
іонізаційна *150*
координаційна *151*
оптична *149*
сольватна *150*
Ізотоп 8
Іон 8
Іонний добуток води 122

Катіон *111*
Клечковський В.М. *28*
Комплексні сполуки *143*
- дисоціація *147*
- ізомерія *148*

Комплекси *143*
- аніонні *145*
- катіонні *145*
- нейтральні *145*

Константа
- дисоціації *119*
- нестійкості 147

- рівноваги *80, 84*
- швидкості реакції *86*

Концентрація
- процентна *104*
- моляльна *106*
- молярна *104*
- еквіваленту *104*

Координаційне число *145*
Кислоти *56*

Ле Шательє А.Л. *82*
Ліганд *145*
Ломоносов М.В. *11*
Льюіс Г.Н. *33*

Масова частка *104*
Менделєєв Д.І. 22
Молекула *8*
Моль *9*
Молярна маса *10*

Нейтрон *23*

Окисник *135*
Окисно-відновні реакції *135*
Оксиди *52, 53*
- амфотерні *53*
- кислотні *53*
- основні *53*

Орбіталь
- атомна *23*
- молекулярна *23*

Основи *55*
Оствальд В.Х. *120*

Паулі В. *26*
Полінг Л.Г. *31*
Потенціал окисно-відновний *137*
Правило
- Вант-Гоффа *86, 87*
- Хунда *28*

Принцип Ле Шательє *82*
Принцип найменшої енергії *26*
Принцип Паулі *26*

Проста речовина *8*
Протонне число *8*
Протон *23*

Реакції
- іонно-обмінні *126*
- окисно-відновні *135*

Ріхтер І.В. *12*
Розчинність *103, 129*
Розчини *102, 103*
- газові *102*
- концентровані *103*
- насичені *103*
- пересичені *104*
- рідкі *102*

Розчинник *102*

Складна речовина 8
Солі *61*
Спорідненість до електрона *30*
Ступінь дисоціації *120*
Ступінь окиснення *31*

Теорія
- валентних зв’язків *33*
- гібридизація орбіталей *35*
- електролітичної дисоціації *111*

Титр *106*

Формули
графічні 61
електронні *29*

Хімічний зв’язок *32*
Хімічний елемент *8*
Центральний атом *144*

Ядро атомне *23*

Список рекомендованої літератури

1 Ахметов, Н.С. Общая и неорганическая химия [Текст] : ученик для вузов / Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 1998.– 743 с.

2 Глинка, Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии [Текст] / Н.Л.Глинка. – Ленинград : Химия,1985. – 270 с.

3 Глинка, Н.Л. Общая химия [Текст] : учеб. пособие для вузов / Н.Л. Глинка, под ред. А.И. Ермакова.– М. : Интеграл-Пресс, 2003. –728 с.

4 Гольбрайх З.Е. Сборник задач и упражнений по химии [Текст] / З.Е. Гольбрайх, Е.И. Маслов. – М. : Высшая школа, 1997.– 384 с.

5 Григор'єва, В. Загальна хімія [Текст] / В.В. Григор'єва, В.М. Самійленко, А.М. Сич. – К. : Вища школа, 1991. – 431 с.

6 Краткий справочник по химии [Текст] / под ред. О.Д. Куриленко. – К.: Наукова думка, 1974. – 967 с.

7 Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія [Текст] / Н.В. Романова. – К., Ірпінь : Перун, 2002. – 480 с.

8 Яворський, В.Т. Основи теоретичної хімії [Текст] : підручник / В.Т. Яворський. – Л. : Львівська політехніка, 2010. – 348 с.

Список додаткової літератури

1 Ахметов, Н.С. Лабораторные и семинарские занятия по неорганической химии [Текст] : учебное пособие / Н.С. Ахметов, М.К. Азизова, Л.И. Бадыгина. – М.: Академия, 1998.– 368 с.

2 Кудрявцев, А.А. Составление химических уравнений [Текст] / А,А. Кудрявцев – М. : Академия, 1990. – 360 с.

3 Лидин, Р.А. Справочник по неорганической химии [Текст]: учеб. пособие для вузов / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева; под ред. Р.А. Лидина. – М. : Химия, 2000. – 480 с.

4 Скопенко, В.В. Найважливіші класи неорганічних сполук [Текст] : навч. посіб. / В.В. Скопенко, В.В. Григор'єва. – К. : Либідь, 1996. – 152 с.

5 Степин, Б.Д., Неорганическая химия [Текст] : учебник для вузов / Б.Д. Степин, А.А. Цветков. – М. : Высшая школа, 1994. – 608с.