

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ І ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ

Кафедра аналітичної і біонеорганічної хімії та якості води

В.А. Копілевич, Т.І. Ущапівська, О.О. Кравченко



ЕЛЕКТРОХІМІЯ

НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК

**для студентів спеціальності - 141 «Електроенергетика, електротехніка та
електромеханіка (інжиніринг електроенергетичних систем з
відновлювальними джерелами)»**

КИЇВ 2023

УДК 546(075.8)

Рекомендовано Вченою радою Національного університету біоресурсів і природокористування України (протокол № від 2023 р.)

Рецензенти:

Струтинська Н.Ю., доктор хімічних наук, старший дослідник (Київський національний університет імені Тараса Шевченка)

Бондаренко С.П., доктор хімічних наук, професор (Національний університет харчових технологій)

Галстян А.Г., доктор хімічних наук, професор (Національний університет біоресурсів і природокористування України)

Електрохімія. [текст] навчальний посібник у формі лабораторного практикуму для студентів спеціальності - 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка (інжиніринг електроенергетичних систем з відновлювальними джерелами)» / В.А. Копілевич, Т.І. Ущапівська, О.О. Кравченко. – К.: ДДП «Експо-Друк», 2023. – 243 с.

Навчальний посібник у формі лабораторного практикуму для навчання студентів за спеціальністю 141 «Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка (інжиніринг електроенергетичних систем з відновлювальними джерелами)». Відповідно до програми підготовки фахівців посібник інтегрує теоретичні та практичні питання хімії, що забезпечує формування фундаменту знань та практичних навичок фахівця у галузі «Електрична інженерія», необхідних для вивчення професійно орієнтованих та спеціальних дисциплін. Метою вивчення курсу «Електрохімія» є оволодіння знаннями про властивості систем, що містять іонні провідники, та перетворення речовин на межі поділу фаз за участю заряджених частинок (іонів, електронів). Зокрема, це закономірності взаємного перетворення електричної і хімічної форм руху матерії, що базуються на загальноноретичних положення хімічних дисциплін щодо електронної будови атомів, природи хімічного зв'язку, хімічної рівноваги, електролітичної дисоціації, окисно-відновних процесів та реакцій комплексоутворення, процесів електролізу, електрохімічної корозії, роботи електрохімічних елементів, електросинтезу.

Укладачі: Копілевич Володимир Абрамович
Ущапівська Тетяна Іванівна

УДК 546(075.8)

© В.А. Копілевич, Т.І.Ущапівська, О.О. Кравченко, 2023
© НУБіП України, 2023

ЗАВДАННЯ КУРСУ ЕЛЕКТРОХІМІЯ

Сучасна енергетична галузь розвивається в напрямі створення та використання відновлюваної енергетики, що спеціалізується на отриманні та використанні енергії з відновлюваних джерел енергії, до яких належать періодичні або сталі потоки енергії, що розповсюджуються в природі: променева енергія Сонця, вітер, гідроенергія, природна теплова енергія тощо. Виробництво, перетворення, передача, розподілення та споживання електричної енергії в електроенергетичних системах та електричних мережах, електроенергетичне устаткування та обладнання з широким впровадженням у сільське господарство цифрових технологій вимагає підготовку фахівців, здатних розв'язувати професійні задачі в об'єктах систем, які характеризується комплексністю та невизначеністю умов. Цим обумовлена необхідність отримання майбутнім інженером відповідних знань шляхом опанування додаткових фундаментальних та професійноорієнтованих дисциплін, як фізика, математика, хімія, що в сукупності забезпечує набуття необхідних компетентностей для подальшої професійної діяльності.

Хімічна підготовка, як складова базової (загальної) підготовки фахівців, вивчається на 2 курсі у 3 семестрі і вона передбачає лекції і лабораторні заняття з дисципліни «Електрохімія». Вивчення курсу «Електрохімія» є оволодіння знаннями про властивості систем, що містять іонні провідники, та перетворення речовин на межі поділу фаз за участю заряджених частинок (іонів, електронів). Зокрема, це закономірності взаємного перетворення електричної і хімічної форм руху матерії, що базуються на загальнотноретичних положення хімічних дисциплін щодо електронної будови атомів, природи хімічного зв'язку, хімічної рівноваги, електролітичної дисоціації, окисно-відновних процесів та реакцій комплексоутворення, процесів електролізу, електрохімічної корозії, роботи електрохімічних елементів, електросинтезу.

Основними завданнями вивчення цієї дисципліни будуть:

- розуміння основ дисципліни як складової фундаментальної підготовки спеціалістів у галузі наук;
- створення елементів наукової бази для вивчення ряду професійно орієнтованих та спеціальних дисциплін;
- засвоєння основних прийомів створення електрохімічних процесів і виконання електрохімічних вимірювань.

ЗАГАЛЬНІ МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ

Рекомендований алгоритм вивчення навчальної дисципліни представлено її робочим навчальним планом, який передбачає певний набір лекцій (л), лабораторних робіт (лаб) та самостійної підготовки (с.р.), дозованих за тижнями семестру та послідовністю тем для вивчення і контролю. Звертаємо увагу, що у структурі навчальної дисципліни, наведеної нижче, кожен із вказаних видів підготовки не слід ігнорувати, оскільки теоретичні знання, одержані на лекції, закріплюються на практиці при виконанні лабораторних робіт, а самостійна підготовка необхідна для виконання контрольних робіт і здачі колоквиумів за кожним змістовним модулем.

Програма та структура навчальної дисципліни

Назви змістових модулів і тем	Кількість годин						
	денна форма						
	тижні	усього	у тому числі				
			л	пр	лаб	інд	с.р.
Змістовий модуль 1. Основні поняття і закони хімії							
Тема 1. Хімія як складова природничих наук. Основні поняття атомно-молекулярного вчення.	1	7	2		4		1
Тема 2. Будова атома як основа понять сучасної хімії про природу хімічних перетворень. Електронна будова атомів. Валентність.	2	8	2		4		2
Тема 3. Періодичність зміни будови і властивостей елементів та їх сполук	3	5	2		2		1
Тема 4. Хімічний зв'язок і будова молекул. Показники, що характеризують молекулу як найменшу частинку речовини, і яка є носієм хімічних властивостей.	3-4	7	2		4		1
Тема 5. Типи хімічних зв'язків і їх квантово-механічний аналіз утворення.	5	8	2		4		2
Разом за змістовим мод. 1	1-5	35	10		18		7
Змістовий модуль 2. Основні закони хімічних перетворень							
Тема 6. Хімічна кінетика і рівновага. Швидкість хімічних реакцій і фактори, що впливають на неї.	6	7	2		2		2
Тема 7. Розчини та їх властивості. Причини утворення, склад та концентрація розчинів. Колігативні властивості розчинів. Розчини електролітів та дисоціація	7	10	2		6		2
Тема 8. Гідроліз солей. Вода як амфоліт, водневий показник. Типи	8	8	2		4		2

Назви змістових модулів і тем	Кількість годин						
	денна форма						
	тижні	усього	у тому числі				
л			пр	лаб	інд	с.р.	
реакцій міжмолекулярного гідролізу солей.							
Разом за змістовим мод. 2	6-8	24	6		12		6
Змістовий модуль 3. Хімічні реакції і процеси							
Тема 9. Реакції окислення-відновлення. Поняття про процеси окислення та відновлення. Типові окисники та відновники. Основні правила складання рівнянь окисно-відновних реакцій; передбачення продуктів ОВР.	9	6	1		4		1
Тема 10. Вплив середовища на хід реакцій окислення-відновлення. Класифікація окисно-відновних реакцій.	10	7	1		4		2
Тема 11. Поняття про ОВ-реакції на електродах. Кількісна оцінка процесів окислення і відновлення. Електродні потенціали та ряд напруг металів.	11	10	2		6		2
Тема 12. Комплексні (координаційні) сполуки. Роль донорно-акцепторного механізму ковалентного зв'язку в утворенні координаційних сполук. Типові донори і акцептори електронних пар та особливості їх електронної будови.	12	8	2		4		2
Тема 13. Класифікація координаційних сполук за зарядом комплексного іону та хімічною природою лігандів. Комплексні сполуки в розчинах. Ступінчаста дисоціація комплексних сполук.	13	6	2		2		2
Разом за змістовим мод. 3	9-13	37	8		20		9
Змістовий модуль 4. Хімія металів і металоїдів та їх сполук для відновлювальної електроенергетики							
Тема 14. Електрохімія s-, p-металів і металоїдів та їх сполук.	14	10	2		4		4
Тема 15. Електрохімія d-елементів та їх сполук. Інтерметаліди та напівпровідники.	15	14	4		6		4
Разом за змістовим мод. 4	14-15	24	6		10		8

Назви змістових модулів і тем	Кількість годин						
	денна форма						
	тижні	усього	у тому числі				
л			пр	лаб	інд	с.р.	
Усього годин	1-15	120	30		60		30

З чого почати вивчення курсу «Електрохімія»? Насамперед студенту треба взяти рекомендований посібник і чітко впевнитись, чи добре він пам'ятає найважливіші розділи хімії, що вивчались в середній школі. Це особливо стосується студентів, що закінчували технікум.

Основні вхідні вимоги до студента такі:

- вміти безпомилково складати хімічні формули оксидів, кислот, солей та гідроксидів та рівняння типових хімічних реакцій;
- знати номенклатуру різних типів речовин та їх хімічні властивості.

Організація самостійної роботи студентів

Головним пріоритетом і завданнями навчання з будь-якої науки є засвоєння певної системи знань і набуття комплексу навичок та умінь. Для цього посібник з хімії треба вивчати (з олівцем та зошитом в руках). Зрозуміло, що студент відчуває значні труднощі на перших курсах через відсутність досвіду самостійної роботи. Набувається ж він завдяки настирній та систематичній роботі, у першу чергу, над навчальним посібником у формі лабораторного практикуму.

Методика самостійної роботи

Основна форма домашньої самостійної підготовки студентів при вивченні курсу «Електрохімія» – активна робота над теоретичними і практичними матеріалами, викладеними в підручнику, навчальному посібнику (лабораторний практикум) та електронному навчальному курсі (ЕНК). Вивчати курс дисципліни рекомендується в порядку проходження тем, притримуючись наступного:

- ознайомитись із змістом методичних порад до теми, у тому числі в ЕНК;
- прочитати параграфи підручника, що належать до даної теми. При цьому необхідно лише мати загальне уявлення про основні питання до теми та відзначити особливо важкі, незнайомі чи незрозумілі положення;
- перейти до детального вивчення навчального матеріалу, засвоїти теоретичні положення, математичні залежності, а також принципи складання рів-

нянь хімічних реакцій. Для кращого засвоєння треба скласти відповідний конспект у робочому зошиті. Особливу увагу звернути на формули та назви хімічних сполук, освоїти правила складання рівнянь хімічних реакцій.

У робочому навчальному плані дисципліни передбачено в одному навчальному семестрі лекцій – 30 годин, лабораторних занять – 60 годин та самостійної роботи - 30 години, що в сумі складає 120 години (4 кредити ECTS), які охоплюють 4 змістових модулів вивчення дисципліни.

Після вивчення дисципліни заплановано іспит.

Тривалість навчального семестру – 15 тижнів.

Розподіл балів модульно-рейтингового навчання студентів

Поточний контроль		Рейтинг з додаткової роботи $R_{др}$	Рейтинг з навчальної роботи $R_{нр}$	Рейтинг штрафний $R_{штр}$	Підсумкова атестація (<u>екзамен</u>)	Загальна кількість балів
номер модулю	рейтинг					
1	0-100					
2	0-100					
3	0-100					
4	0-100					
Навчальна робота		0-10	0-70	0-5	0-30	0-100
5	0-100	0-10	0-70	0-5	0-30	0-100

- **Зверніть увагу**, що результативність лабораторного практикуму (рейтинг з навчальної роботи $R_{нр}$) – це рейтинг поточного контролю за модулями 1, 2, 3, 4 ($R^{(1)}$, $R^{(2)}$, $R^{(3)}$, $R^{(4)}$).
- Відповідно до «Положення про екзамени та заліки у НУБіП України» (затверджено «26» квітня 2023 р. протокол № 10) рейтинг студента з навчальної роботи $R_{нр}$ стосовно вивчення певної дисципліни визначається за формулою:

$$0,7 \cdot (R^{(1)}_{зм} \cdot K^{(1)}_{зм} + \dots + R^{(n)}_{зм} \cdot K^{(n)}_{зм})$$

$$R_{нр} = \frac{\dots}{K_{дис}} + R_{др} - R_{штр},$$

- де $R^{(1)}_{зм}, \dots, R^{(n)}_{зм}$ – рейтингові оцінки змістових модулів за 100-бальною шкалою;
- n – кількість змістових модулів;
- $K^{(1)}_{зм}, \dots, K^{(n)}_{зм}$ – кількість кредитів ECTS, передбачених робочим навчальним планом для відповідного змістового модуля;

- $K_{\text{дис}} = K_{\text{ЗМ}}^{(1)} + \dots + K_{\text{ЗМ}}^{(n)}$ – кількість кредитів ECTS, передбачених робочим навчальним планом для дисципліни у поточному семестрі;
- $R_{\text{др}}$ – рейтинг з додаткової роботи;
- $R_{\text{штр}}$ – рейтинг штрафний.
- Наведену формулу можна спростити, якщо прийняти $K_{\text{ЗМ}}^{(1)} = \dots = K_{\text{ЗМ}}^{(n)}$. Тоді вона буде мати вигляд:

$$R_{\text{НР}} = \frac{0,7 \cdot (R_{\text{ЗМ}}^{(1)} + \dots + R_{\text{ЗМ}}^{(n)})}{n} + R_{\text{др}} - R_{\text{штр}}.$$

- Навчальне навантаження студента з дисципліни «Неорганічна та аналітична хімія» для вивчення та засвоєння за модулями складає:
 - 1-й модуль (R_1) – 1 кредит (K_1)
 - 2-й модуль (R_2) – 1 кредит (K_2)
 - 3-й модуль (R_3) – 1 кредит (K_3)
 - 4-й модуль (R_4) – 1 кредит (K_4)
- **Рейтинг з додаткової роботи** $R_{\text{др}}$ додається до $R_{\text{НР}}$ і може складати 10 балів. Він визначається лектором і надається студентам рішенням кафедри за виконання робіт, які не передбачені навчальним планом, але сприяють підвищенню рівня знань студентів з дисципліни.
- За повного виконання плану лабораторних занять рейтинг з навчальної роботи може складати: $R_{\text{НР}} = R_1 + R_2 + R_3 + R_4 + R_{\text{др}} = 400$ балів.
- **Рейтинг штрафний** $R_{\text{штр}}$ не перевищує 5 балів і віднімається від $R_{\text{НР}}$. Він визначається лектором і вводиться рішенням кафедри для студентів, які матеріал змістового модуля засвоїли невчасно, не дотримувалися графіка роботи, пропускали заняття тощо.
- Для допуску до атестації студенту необхідно набрати з навчальної роботи не менше 60% за змістовними модулями, тобто не менше 60 балів від загального показника $R_{\text{НР}}$, що в загальній оцінці дисципліни у перерахунку на 100 бальну шкалу складає 42 бали (70% $R_{\text{НР}}$ і 30% $R_{\text{ат}}$).
- **Реальний рейтинг з дисципліни** $R_{\text{дис}}$. Визначається за формулою:
- $R_{\text{дис}} = R_{\text{НР}} + R_{\text{ат}}$

Отже, продуктивна робота студента під час проходження лабораторного практикуму є запорукою не лише одержання допуску до іспиту, а й високої оцінки освоєння курсу «Електрохімія».

МЕТОДИЧНІ ВКАЗІВКИ ДО ЛАБОРАТОРНИХ РОБІТ

Основні правила виконання експериментальних досліджень та техніки безпеки при роботі в хімічній лабораторії

Всі роботи лабораторного практикуму з хімічної дисципліни студент виконує в захисному одязі (халаті).

З перших днів знаходження в лабораторії необхідно дотримуватись:

- 1) працювати уважно та акуратно з хімічними реактивами та пристосуваннями;
- 2) робоче місце тримати в чистоті і порядку;
- 3) на лабораторному столі не тримати сторонніх предметів.

При виконанні лабораторних робіт з хімії студенту необхідно користуватися розчинами кислот, лугів (особливо концентрованих), мати справу з хімічними сполуками, що належать до токсичних речовин, а тому завжди треба суворо дотримуватись таких правил:

- в хімічній лабораторії студентам дозволяється працювати лише в присутності викладача чи лаборанта;
- студенти повинні вивчити і знати правила техніки безпеки і під час роботи суворо їх дотримуватись; порушення цих правил може призвести до нещасного випадку;
- роботи з токсичними, агресивними речовинами та з тими, що неприємно пахнуть, виконувати лише у витяжній шафі;
- при розведенні концентрованих кислот (особливо сульфатної) обережно вливати кислоту в воду, а не навпаки (берегти очі);
- особливо уважним необхідно бути, працюючи з твердими лугами (берегти очі);
- сухі реактиви брати лише чистим шпателем, спеціальною ложкою, сухою пробіркою;
- працюючи з газовими пальниками, треба стежити за витоком газу (визначають за запахом);
- лабораторні склянки з горючими та легко-займистими речовинами (етилловий спирт, ацетон, бензол, етиловий ефір та ін.) не можна тримати біля пальників та електронагрівальних приладів;
- при спалаху спирту, бензолу та інших речовин треба негайно накрити полум'я азбестовим рядном чи засипати піском;
- підігріваючи рідини чи тверді тіла, не спрямовувати отвір пробірки чи колби на себе і на тих, хто працює поряд. Не можна також нахилитися над посудиною, де відбувається реакція;

- дбайливо поводитися з хімічним посудом та предметами лабораторного обладнання;
- після закінчення дослідів треба ретельно вимити посуд та прибрати місце роботи;
- не приймати їжу в лабораторії; не пробувати реактиви на смак.

Перша допомога при нещасних випадках у хімічній лабораторії

1. При порізах склом вийняти його уламки з рани, змазати поріз 3%-м спиртовим розчином йоду або перекису водню і перев'язати.
2. При опіках полум'ям або гарячими предметами треба негайно покласти на обпечене місце вату чи марлю, добре змочену етиловим спиртом або 2 – 5%-м розчином перманганату калію.
3. При попаданні кислоти та лугів на шкіру необхідно обмити уражене місце спочатку великою кількістю води. Потім у випадку ураження кислотою промити 5%-м розчином гідрокарбонату натрію, а при ураженні лугами – 1-2% розчином оцтової чи борної кислоти і знову промити водою.
4. При попаданні в очі кислоти чи лугу необхідно терміново промити їх великою кількістю водопровідної води, а потім 2%-м розчином гідрокарбонату натрію (якщо попала кислота) чи 2%-м розчином борної кислоти (якщо попав луг) і знову водою.
5. У всіх випадках отруєння, опіків та поранень після надання першої допомоги в лабораторії потерпілому терміново за телефоном викликають швидку допомогу або відправляють у поліклініку.

Основні прийоми лабораторних досліджень напівмікрометодом

Переважає більшість дослідів з хімічних дисциплін виконують у скляних пробірках з допомогою хімічних реактивів, які вводяться в реакцію за правилами напівмікрометоду аналізу у кількості до 10 крапель кожного реагенту. Деякі досліді потрібно виконувати макрометодом: в реакцію вводять не менше як 0,1 г твердої речовини чи 1 мл (20-30 крапель) розчину реактиву.

Досліді напівмікрометодом виконують за такими рекомендаціями:

- 1) дослідження методом напівмікроаналізу проводять у пробірках, на предметних скельцях, на спеціальних фарфорових чи пластмасових пластинках із заглибленнями, а також нанесенням реагентів на фільтрувальний папір. При цьому досліді виконують шляхом змішування кількох краплин реагентів;
- 2) розчини, необхідні для проведення дослідів, дозують тільки піпеткою, не витягуючи склянку з реактивом із гнізда штативу. Не можна торкатися піпет-

кою стінок пробірки, оскільки при цьому можна забруднити реагент у піпетці, а значить, і в склянці;

- 3) при виконанні дослідів у пробірку наливати не більше як 5-10 крапель кожного реагенту з таким розрахунком, щоб загальний об'єм не перебільшував 1/5 частини об'єму пробірки;
- 4) нагрівати суміш у пробірці можна лише на водяній бані;
- 5) після закінчення дослідів з металами необхідно промити залишки останніх та здати їх лаборанту (забороняється викидати їх у раковину);
- 6) після проведення дослідів з солями срібла необхідно злити продукти реакції в спеціальну склянку.

Хімічні реактиви та їх характеристика

Головною ознакою хімічних реактивів є їх чистота. За ступенем чистоти реактиви поділяють на:

- технічні (т.) – вміст домішок понад 2 % ;
- чисті (ч.) – вміст домішок до 2,0 % ;
- чисті для аналізу (ч.д.а.) – вміст домішок до 1 % ;
- хімічно чисті (х.ч.) – вміст домішок менше 0,1 % ;
- особливо чисті (ос.ч.) – вміст домішок 0,01 - 0,00001 % .

При виконанні хімічних реакцій не слід користуватись невідомими реактивами без етикеток або з тими, для яких не зазначено ступінь їх чистоти. Склянки з розчинами реактивів повинні мати етикетку, де вказується формула речовини, її точна або наближена концентрація та дата приготування. Склянки з розчинами реактивів повинні бути герметично закритими.

Зберігають розчини реактивів у шафах, на полицях лабораторних столів. Леткі та речовини з сильним запахом (аміак, органічні розчинники, концентровані кислоти, луги) слід зберігати у витяжній шафі. Деякі реактиви (KI, I₂, KMnO₄, K₂Cr₂O₇, AgNO₃, KSCN, K₃[Fe(CN)₆], тощо), що розкладаються під дією сонячного проміння, потрібно зберігати в склянках з темного скла.

Базові знання до проходження лабораторного практикуму

Основні поняття атомно-молекулярного вчення

Ключовими поняттями та термінами у хімії є «атом», «молекула», «прості та складні речовини», «атомна та молекулярна маси», «моль», «молярний об'єм», «валентність елементу», «еквівалент», «ступінь окиснення» тощо (дивись «Хімічна термінологія» в ЕНК).

Перші згадки про «атом» надходять від давньогрецьких натурфілософів Левкіппа і Демокріта (V-IV ст. до н.е.). За їх уявленнями «атом» перекладається як «неподільне» (атоми – це деякі тіла, що невидимі із-за малих розмірів і неподільні із-за твердості; вони безколірні і рухаються у пустоті безкінечно).

До хімічної науки поняття атому було введено у 1741 році М.В. Ломоносовим під назвою елементи (атоми) і корпускули (молекули).

За сучасними уявленнями **атом** – це хімічно неподільна електронейтральна частка речовини, до складу якої входить позитивно заряджене ядро та негативно заряджені електрони.

Маса, розмір, склад, заряд ядра та будова електронних оболонок – основні характеристики атома. Маса атома змінюється від $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг для Гідрогену (водню) до $4,32 \cdot 10^{-25}$ кг для Курчатовію, а радіуси атомів становлять близько 10^{-10} м. Ядро атомів містить протони і нейтрони, радіус яких 10^{-14} - 10^{-15} м, а електрони складають електронну оболонку атома, розмір якої відповідає розміру атома. Тобто, розмір ядра атома менший майже в 100 000 разів за розмір самого атома. При цьому кількісними характеристиками атома є заряд його ядра (чисельно рівний порядковому номеру елемента) та відносна атомна маса, які вказано в періодичній таблиці хімічних елементів.

Тому «хімічний елемент» – це вид атомів з однаковим зарядом ядра. Кожний елемент має свою назву та хімічний символ в періодичній таблиці. Хімічний елемент є складовою частиною речовин і під час реакцій він зберігається, переходячи від одних речовин до інших. Звідси формами існування хімічних елементів є «прості і складні речовини».

Прості речовини – це речовини, утворені з атомів одного елемента або форма існування хімічного елемента у вільному стані.

Складні речовини (хімічні сполуки) – це речовини, утворені з атомів різних елементів або форма існування хімічних елементів у зв'язаному стані.

Так, Оксиген (кисень) O_2 , озон O_3 , Гідроген (водень) H_2 , гелій He, Аргентум (срібло) Ag – прості речовини, а вода H_2O , оксид срібла Ag_2O – складні.

Нараховують близько 500 простих речовин, а за наявності лише 118 хімічних елементів це пояснюється їх алотропією. **Алотропія** – явище існування хімічного елементу у формі щонайменше двох простих речовин, які відрізняються своїми властивостями. Явище алотропії зумовлене двома причинами: 1) різним числом атомів у молекулі речовини (наприклад, кисень O_2 і озон O_3) або 2) утворенням різних кристалічних форм у сполуках елементу (наприклад, алмаз, графіт і карбін для вуглецю С).

Молекула – це найменша частинка речовини, яка зберігає її хімічні властивості. Складом і хімічною будовою молекули визначаються її хімічні властивості. До кількісних характеристик молекули відносяться її формула, розміри та молекулярна маса. Молекули однієї і тієї ж речовини однакові за складом атомів, розміром, масою, хімічними властивостями і за цими показниками відрізняються від молекул інших речовин.

У будь якій речовині між молекулами є відстані: у газах – 10^{-8} - 10^{-7} м, у рідких та твердих речовинах – 10^{-10} м, а тому при переходах між цими агрегатними станами речовини її об'єм змінюється приблизно в 1000 разів.

Під час фізичних явищ молекули зберігаються, а у хімічних процесах – молекули розпадаються на атоми або групи атомів, що призводить до утворення нових речовин. Для молекул в речовині характерний неперервний хаотичний рух.

Відносною атомною масою (A_r) хімічного елементу називають фізичну величину, що є відношенням середньої маси будь-якого атома природного ізотопічного складу елемента до 1/12 маси атома Карбону (вуглецю) ^{12}C .

Одна дванадцята маси атома ізоотопу вуглецю ^{12}C – це сучасна позасистемна одиниця вимірювання атомних та молекулярних мас, яку називають атомною одиницею маси (**а.о.м.**) або *вуглецевою одиницею*:

$1 \text{ а.о.м.} = (19,93 \cdot 10^{-27} \text{ кг}) : 12 = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ або $1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$,
де $19,93 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ – абсолютна маса атома вуглецю ^{12}C .

Тому в розрахунках відносних атомних мас хімічних елементів прийнято користуватися співвідношенням: $A_r = m_a : 1 \text{ а.о.м.} = m_a : 1,66 \cdot 10^{-27}$, де m_a – маса атома в кг.

Відносною молекулярною масою (M_r) називають фізичну величину, що дорівнює відношенню середньої маси молекули природного ізотопічного складу речовини до 1/12 маси атома вуглецю ^{12}C , тобто до 1 а.о.м. На практиці молекулярну масу речовини (сполуки) розраховують як суму мас атомів елементів, що входять до складу молекули.

Кількість речовини. Моль. Молярна маса.

Кількість речовини – фізична величина, що вказує на число (кількість) часток – структурних елементів речовини: молекул, атомів, йонів, йонних асоціатів. Позначають її латинським символом *n* або грецьким *v*.

Одиницею її вимірювання є одна з семи основних одиниць системи СІ – моль.

Моль – кількість речовини, що містить стільки структурних одиниць (атомів, молекул, йонів, електронів тощо), скільки атомів містить 0,012 кг (12 г) ізотопу вуглецю ¹²C.

Приклад 1. Розрахувати число атомів (N) вуглецю ¹²C, взятого в кількості 0,012 кг.

$$N = m(^{12}\text{C}) : 12 \text{ а.о.м.} = 0,012 \text{ кг/моль} : (12 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}) = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ одиниць/моль.}$$

Це число називається *сталю Авогадро* (позначають N_A , його розмірність 1/моль) і вказує воно на кількість структурних одиниць у молі будь-якої речовини.

Молярна маса – це фізична величина, що є відношенням маси речовини до кількості речовини в молях. Позначають її літерою **M** з розмірністю кг/моль або г/моль. Чисельно молярна маса дорівнює відносній атомній або відносній молекулярній масі речовини (вимірюється у а.о.м.).

Маса і кількість речовини – поняття різні. Масу виражають в кілограмах або грамах, а кількість речовини – в молях. Між масою речовини (m, г), її кількістю (n, моль) та молярною масою (M, г/моль) є просте співвідношення:

$$m = n \cdot M \text{ або } n = m : M \text{ або } M = m : n .$$

Основні кількісні показники для характеристики атомів, молекул, речовин в системі СІ наведено в *Додатку 1*.

Тема лабораторної роботи 1. Принципи номенклатури неорганічних сполук та їх класифікації. Вивчення хімічних властивостей різних типів сполук.

Методичні поради щодо виконання самостійної підготовки

Що треба знати:

- 1) взаємозв'язок властивостей хімічних елементів з періодичним законом;
- 2) залежно від положення елементів в періодичній таблиці (в періоді та групі) закономірності зміни хімічних їх властивостей;
- 3) типові елементи метали, неметали (металоїди) та амфотерні хімічні елементи;
- 4) за положенням елементів у періодичній таблиці та будовою їх атомів знаходити їх валентності; поняття про ступінь окислення елементу;
- 5) мати уявлення про прості і складні речовини (атоми і молекули);
- 6) складання молекулярних та структурно-графічних формул речовин;
- 7) формули типових оксидів, кислот, основ, солей;

Що треба вміти:

- 1) складати молекулярні формули оксидів, кислот, основ та солей з урахуванням валентності та степенів окислення елементів;
- 2) встановлювати тип оксидів та передбачати їх хімічні властивості, виходячи з положення елементів у періодичній таблиці;
- 3) складати молекулярні рівняння хімічних реакцій, що характеризують способи одержання і властивості оксидів, кислот, основ і солей;
- 4) за допомогою рівнянь реакцій доводити амфотерні властивості сполук алюмінію, цинку, хрому, плюмбуму, їх оксидів та гідроксидів;
- 5) будувати структурно-графічні формули речовин.

Цей розділ хімії є базовим для розуміння сутності хімічних перетворень сполук від атомів до молекул та їх хімічних властивостей на прикладах переходів від атомів до оксидів, від оксидів до гідроксидів, від гідроксидів до солей тощо. Тому його вивченню необхідно приділити увагу, особливо при недостатньому рівні шкільної підготовки.

Для освоєння цієї теми також необхідно повторити основні поняття атомно-молекулярного вчення і основні закони хімічної стехіометрії.

Систематика неорганічних речовин



До неметалів відносять:

Галогени – елементи VII-A групи періодичної таблиці (F, Cl, Br, I);

Халькогени - елементи VI-A групи періодичної таблиці (O, S, Se, Te), крім Po;

Елементи V-A, IV-A, III-A і I груп періодичної таблиці (N, P, As, C, Si, B, H);

Благородні гази (інертні елементи) - елементи VIII-A групи періодичної таблиці (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).

Серед металів виділяють декілька типових груп або родин:

Лужні метали - елементи I-A групи періодичної таблиці (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr);

Лужноземельні метали - елементи II-A групи періодичної таблиці (Ca, Sr, Ba, Ra та Be, Mg);

Родина заліза – Fe, Co, Ni;

Родина благородних металів (родина платини) – Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt;

Перехідні елементи-метали – елементи побічних підгруп періодичної таблиці (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Cu, Zn, Ag, Cd, Hg тощо);

Лантанойди – елементи періодичної таблиці від № 58 до № 71, які за своїми властивостями подібні до елемента La;

Актиноїди - елементи періодичної таблиці від № 90 до № 110, які за своїми властивостями подібні до елемента Ac/

Складання формул та назв неорганічних сполук

У хімічній формулі складної речовини можна умовно чи реально виділити електронегативну (аніон) та електропозитивну (катіон) частини. При розгляді молекул з формальних позицій їх будови користуються показником *ступінь окислення* атомів у складі молекули. Цим терміном означають умовний заряд атома або йону, вирахований за припущенням, що всі зв'язки в молекулі речовини є йонними, тобто утвореними за рахунок повного

передавання електронів від одного атома до іншого. При цьому позитивно заряджений йон у формулі ставлять зліва на перше місце, а аніон – за ним справа: $\text{Ca}^{2+}\text{Cl}_2$, $\text{Fe}^{3+}_2\text{O}^{2-}_3$. Молекула в цілому *електронейтральна*, тобто кількість позитивних і негативних зарядів атомів чи йонів в ній має бути однаковою, а їх сума дорівнює нулю.

На практиці, крім зрівнювання за зарядами елементів, які входять до молекули, слід враховувати її реальний склад за порядком розміщення позитивно і негативно заряджених складників. Так, наприклад, формула речовини, що містить йони Ca^{2+} , S^{6+} , O^{2-} , буде відображати реальний склад сполуки у випадку CaSO_4 , а не SCaO_4 чи SO_4Ca . Передбачити достовірні молекулярні формули більшості речовин можна, знаючи типові властивості елементів, утворювані ними сполуки.

Для цього доцільно орієнтуватися на такі закономірності:

- ✓ метали утворюють лише позитивно заряджені йони;
- ✓ заряд йонів металів I-A і II-A груп, а також Al, за величиною рівні номеру групи;
- ✓ йони інших металів, крім максимального заряду, рівного номеру групи, можуть мати одне або декілька значень проміжних ступенів окислення;
- ✓ ступінь окислення Гідрогену в більшості сполук $1+$, за винятком сполук з металами – гідридів, де H^{1-} ;
- ✓ Оксиген, як правило, має в молекулах ступінь окислення $2-$, за винятком молекул OF_2 , де його заряд $2+$. В пероксидах (H_2O_2 , BaO_2) його заряд $1-$;
- ✓ гідроксильна група (OH^-) має сумарний заряд $1-$;
- ✓ сумарним зарядом також характеризують кислотні залишки в молекулах: BO_2^- ; SiO_3^{2-} ; NO_3^- ; NO_2^- ; PO_3^- ; PO_4^{3-} ; SO_4^{2-} ; SO_3^{2-} ; ClO^- ; ClO_2^- ; ClO_3^- ; ClO_4^- ; CH_3COO^- .

Змінний ступінь окислення в сполуках характерний для елементів IV, V, VI та VII груп, а також для перехідних металів, родини заліза та платини, що пов'язано із можливостями цих елементів переходити у збуджені стани. Наприклад, атом S у незбудженому стані виявляє ступені окислення $2-$, 0 , $2+$, а у збудженому ще $4+$ і $6+$.

Назви складних речовин згідно з їх формулами читаються зліва направо, тобто спочатку називають електропозитивну складову (реальний катіон) формули в називному відмінку, а потім електронегативну частину (реальний аніон). Наприклад: CaH_2 - кальцій гідрид; LiCl - літій хлорид; KOH - калій гідроксид; I_2O_5 - йоду(V) оксид. Традиційні назви солей також складаються з назви катіону та назви аніону в називному відмінку.

У назві аніону використовують корінь назви кислотоутворюючого елемента та різні суфікси (-ат, -іт, -ит, -ід) : BO_2^- - метаборат; SiO_3^{2-} - силікат; NO_3^- - нітрат; NO_2^- - нітрит; PO_3^- - метафосфат; PO_4^{3-} - ортофосфат; SO_4^{2-} - сульфат; SO_3^{2-} - сульфит; ClO^- - гіпохлорит; ClO_2^- - хлорит; ClO_3^- - хлорат; ClO_4^- - перхлорат; CH_3COO^- - ацетат. Наприклад, $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$ – барій ортофосфат; $\text{Ba}_3(\text{AlO}_3)_2$ – барій ортоалюмінат; $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – ферум(III) сульфат (див. Додаток 2).

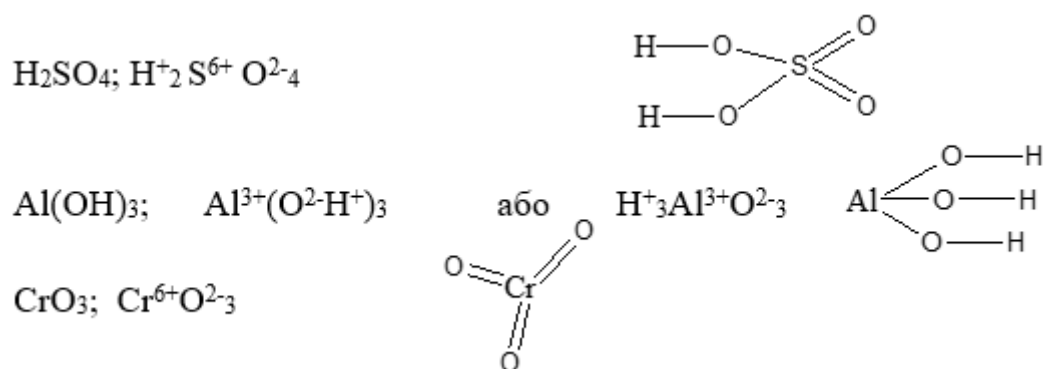
Правила побудови структурно-графічних формул хімічних сполук

Такими формулами показують порядок з'єднання атомів у молекулі речовини.

При їх складанні потрібно враховувати:

- ✓ безпосередньо між собою з'єднані лише йони чи атоми з протилежними зарядами;
- ✓ йони з однаковим зарядом можуть бути з'єднані лише через протилежно заряджений йон;
- ✓ величина заряду йона, як правило, відповідає кількості його зв'язків (валентності) у молекулі.

Наприклад:



Зв'язок між класами неорганічних речовин

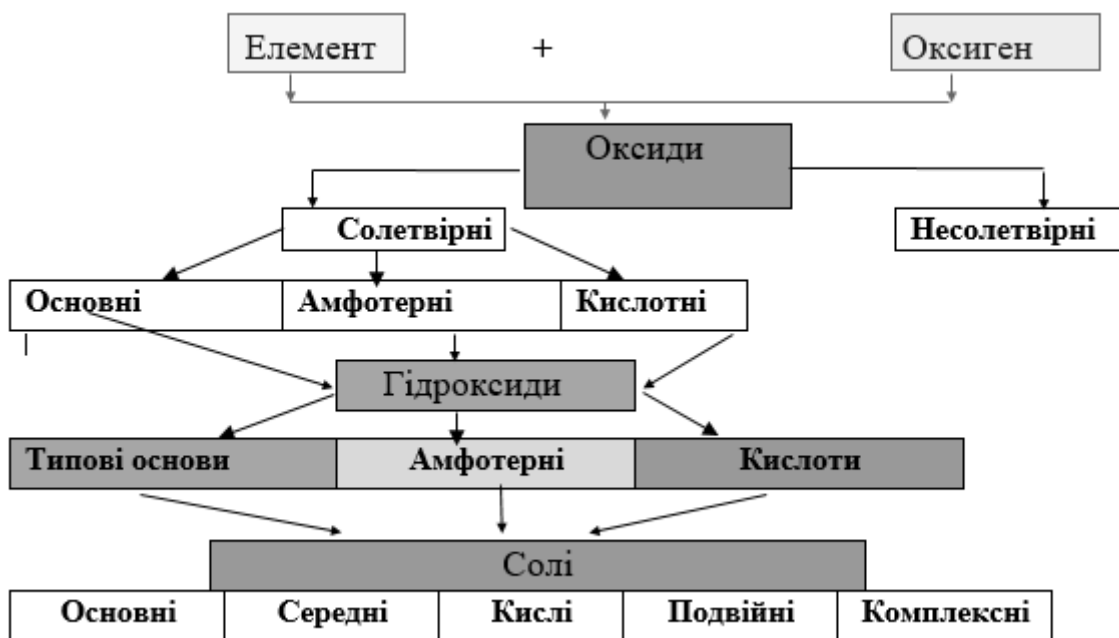
Класифікація хімічних елементів в періодичній системі є одночасно наочним відображення класифікації хімічних сполук, які вони можуть утворювати. Класифікація неорганічних сполук є логічним наслідком періодичного закону.

Принципи класифікації речовин сприяють вивченню їх властивостей при значній чисельності різних типів сполук – можна характеризувати властивості

окремих представників тих чи інших класів сполук, якщо відомі типові хімічні властивості даного класу.

Всі неорганічні сполуки можна розділити на чотири основних класи (типи): оксиди, основи, кислоти, солі.

Схема зв'язку між основними класами неорганічних сполук:



Оксиди

Оксидами називають бінарні сполуки елементів з Оксигеном, в яких останній виявляє ступінь окислення (2-).

Всі хімічні елементи утворюють оксиди за виключенням трьох інертних елементів – гелію, неону і аргону.

Назви оксидів. Якщо один і той же елемент утворює декілька оксидів, то у їх назві позначається валентність цього елемента римською цифрою у дужках після його назви. Наприклад, CrO - хрому(II) оксид, Cr₂O₃ - хрому(III) оксид, CrO₃ - хрому(VI) оксид.

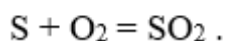
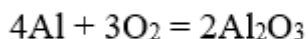
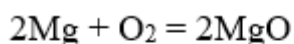
Всі оксиди поділяються на *солевтвірні*, наприклад Na₂O, CaO, CO₂, SO₃, P₂O₅, і *несолевтвірні* – N₂O, NO, CO, SiO, SO.

За хімічними властивостями солевтвірні оксиди поділяються на три групи: *основні, кислотні і амфотерні*.

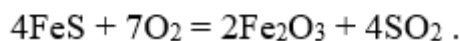
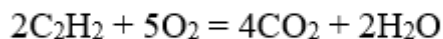
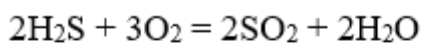
Одержання оксидів:

Найбільш поширеними методами одержання солевтвірних оксидів будуть:

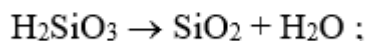
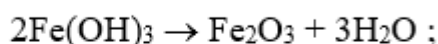
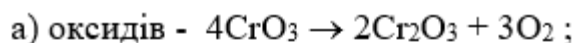
1. Взаємодія елементів з Оксигеном:



2. Окислення Оксигеном складних сполук:



3. Розкладання різних кисневмісних сполук при нагріванні:



Основні оксиди. До основних оксидів відносяться оксиди, гідратні форми яких відносяться до класу основ.

Наприклад, Li_2O - LiOH - гідратна форма

Na_2O - NaOH - гідратна форма

MgO - $\text{Mg}(\text{OH})_2$ - гідратна форма

CaO - $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - гідратна форма

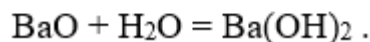
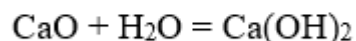
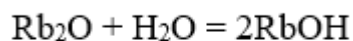
FeO - $\text{Fe}(\text{OH})_2$ - гідратна форма

Fe_2O_3 - $\text{Fe}(\text{OH})_3$ - гідратна форма.

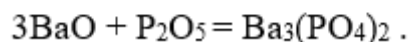
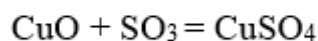
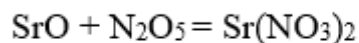
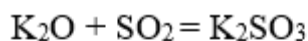
Основні оксиди утворюють лише метали. Однак не всі оксиди металів є основними. Деякі з них за своїми хімічними властивостями потрібно відносити до кислотних або амфотерних.

Хімічні властивості основних оксидів:

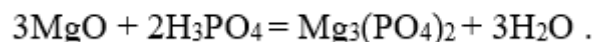
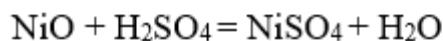
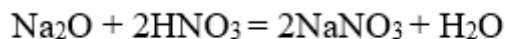
1. Оксиди лужних металів (Li_2O , Na_2O , K_2O , Rb_2O , Cs_2O) та лужноземельних металів (CaO , SrO , BaO) можуть взаємодіяти з водою з утворенням розчинних основ – лугів:



2. Основні оксиди також можуть взаємодіяти з кислотними оксидами з утворенням солей:



3. Основні оксиди взаємодіють з кислотами з утворенням солі і води:



Кислотні оксиди. До кислотних оксидів належать оксиди, гідратні форми яких відносяться до класу кислот.

Наприклад: CO_2	-	гідратна форма H_2CO_3
SiO_2	-	гідратна форма H_2SiO_3
N_2O_5	-	гідратна форма HNO_3
P_2O_5	-	гідратна форма H_3PO_4

Переважну більшість кислотних оксидів утворюють неметали, а також деякі перехідні метали з вищими ступеннями окислення.

Наприклад, Mn_2O_7	–	гідратна форма HMnO_4
CrO_3	–	гідратна форма H_2CrO_4

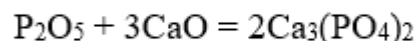
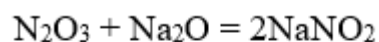
Хімічні властивості кислотних оксидів:

1. Більшість кислотних оксидів можуть взаємодіяти з водою з утворенням кислот:

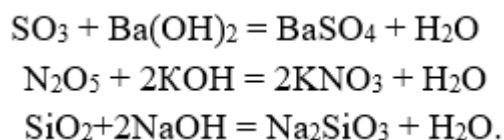


Звідси виникла назва кислотних оксидів – *ангідриди кислот*. Однак є кислотні оксиди, які з водою не взаємодіють: SiO_2 , MoO_3 , WO_3 тощо.

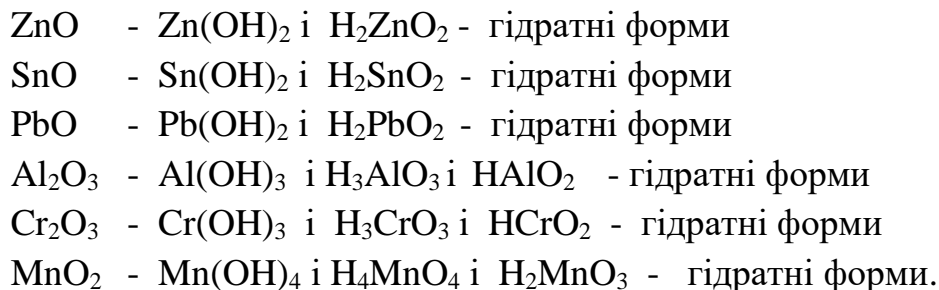
2. Кислотні оксиди можуть взаємодіяти з основними оксидами з утворенням солей:



3. Кислотні оксиди можуть також взаємодіяти з основами (лугами) з утворенням солі і води:



Амфотерні оксиди. До амфотерних оксидів відносяться оксиди, що виявляють основні і кислотні властивості. Наприклад:

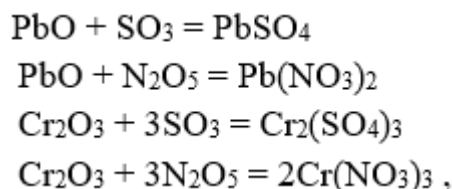


Амфотерні оксиди утворюються хімічними елементами, для яких характерні металічні і частково неметалічні властивості.

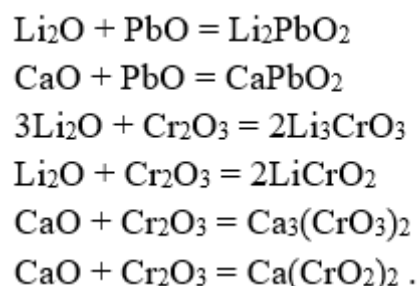
Термін «амфотерний» - грецького походження. Він означає «двосторонній, взаємний». Амфотерні оксиди займають проміжне положення між основними і кислотними оксидами і можуть виявляти відповідно цьому хімічні властивості.

Хімічні властивості амфотерних оксидів:

1. Амфотерні оксиди можуть взаємодіяти двосторонньо, як з кислотними, так і з основними оксидами. При цьому в реакціях з кислотними оксидами амфотерні оксиди виявляють властивості основних:



а при взаємодії з основними оксидами – їх властивості кислотних:



Віднесення деяких бінарних сполук елементів з Оксигеном - Pb₂O₃, Mn₃O₄ тощо, до *подвійних оксидів* зумовлено тим, що у їх складі один і той же елемент має різні ступені окислення. Тому вивчення валентних станів елементів у таких сполуках, а також інших властивостей приводить до висновку, що такі сполуки потрібно відносити до класу солей:

Pb_2O_3 - $PbPbO_3$ - метаплюмбат свинцю (від H_2PbO_3);

Mn_3O_4 - Mn_2MnO_4 - манганіт марганцю (від H_4MnO_4).

Подібна дія хімічного характеру оксидів – від основного через амфотерний до кислотного – відображує закономірності зміни властивостей елементів від металів до неметалів в періодах і групах періодичної системи (таблиці).

Так, елементи 2 періоду утворюють вищі оксиди, властивості яких змінюються від основних (Li_2O), через амфотерні (BeO) до кислотних (B_2O_3 , CO_2 , N_2O_5).

Для елементів 3 періоду аналогічним є утворення основних оксидів (Na_2O , MgO), далі амфотерний (Al_2O_3) і далі кислотні (SiO_2 , P_2O_5 , SO_3 , Cl_2O_7).

З переходом до великих періодів (четвертого, п'ятого, шостого) така закономірність змін характеру оксидів буде спостерігатися в межах рядів. Так, елементи 4 періоду четвертого ряду утворюють основні оксиди (K_2O , CaO), амфотерні оксиди (Sc_2O_3 , TiO_2) і кислотні оксиди (V_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7). У п'ятому ряду 4 періоду ця закономірність повторюється.

Так можна дійти до висновку, що в межах малих періодів і рядів великих періодів зі зростанням атомної маси елементів (порядкового номеру) характер вищих оксидів змінюється від основних через амфотерні до кислотних.

Такі ж зміни в характері утворюваних оксидів можна спостерігати і в межах груп елементів періодичної системи. Як правило, із збільшенням атомної маси елементів (порядкового номеру) в групі збільшуються основні властивості відповідних оксидів. Так, у III групі головної підгрупи B_2O_3 – кислотний оксид, Al_2O_3 , Ga_2O_3 – амфотерний, In_2O і Tl_2O – основні оксиди.

Характер утворюваних оксидів може змінюватись для одного і того ж самого елемента, коли він виявляє різні ступені окислення і утворює кілька оксидів. Наприклад, хром утворює три оксиди: CrO – основний, Cr_2O_3 – амфотерний, CrO_3 – кислотний. Таке явище пояснюється тим, що зі збільшенням заряду йона елемента зменшується його радіус (здатність віддавати електрони), внаслідок чого змінюється тип хімічного зв'язку від йонного до ковалентного полярного. Тому оксиди з нижчим ступенем окислення металічного елемента – основні, з вищим ступенем окислення – кислотні, а з проміжним – амфотерні.

Пероксиди. Пероксиди можна розглядати як особливу групу кисневих сполук елементів. За своїми хімічними властивостями вони суттєво відрізняються від звичайних оксидів. Часто пероксиди розглядають як солі

пероксиду водню H_2O_2 , до складу якого входить пероксидна група $-\text{O}-\text{O}-$. У пероксидах атоми Оксигену, зв'язані між собою, тоді як в оксидах Оксиген зв'язаний безпосередньо з іншим елементом.

У пероксидах необхідно вірно визначати валентність і ступінь окислення елементів. Так, у пероксиді BaO_2 елемент барій двовалентний, ступінь його окислення $2+$; Оксиген – двовалентний (один зв'язок з барієм, другий між собою), але ступінь окислення Оксигену $1-$.

Назви пероксидів утворюються від назви елемента, який входить до цієї сполуки, додаючи слово «пероксид», причому назву елемента в родовому відмінку можна ставити на перше місце. Наприклад, H_2O_2 – гідроген пероксид, BaO_2 - барій пероксид т. д.

Гідрати оксидів. Основи.

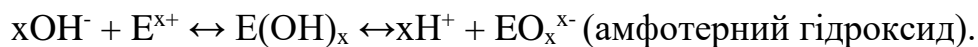
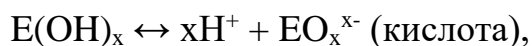
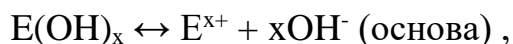
Більшість оксидів прямо або опосередковано утворюють сполуки з водою – *гідрати оксидів* або *гідроксиди*. Їх склад можна відобразити формулою $\text{E}(\text{OH})_x$, де E – елемент, що утворює гідроксид; x – його валентність або величина ступеню окислення у відповідному оксиді.

В залежності від типу хімічного елемента (метал, неметал) гідроксиди поділяють на *основи* (гідрати основних оксидів), *кислоти* (гідрати кислотних оксидів), *амфотерні гідроксиди* (гідрати амфотерних оксидів).

Належність гідроксиду до певного класу чи підкласу сполук визначається місцем елемента у періодичній системі, що обумовлює відносну міцність зв'язків між елементом і Оксигеном з одного боку, і між Оксигеном і Гідроеном – з іншого. Міцність зв'язків $\text{E}-\text{O}$ і $\text{O}-\text{H}$ обумовлена їх полярністю.

Якщо зв'язок $\text{E}-\text{O}$ більш полярний, ніж $\text{O}-\text{H}$, у «боротьбі» за Оксиген перемагає Гідроген і гідроксид в процесі дисоціації втрачатиме гідроксильні групи. Роль E в цих випадках виконують типові метали, оскільки зв'язок металу з Оксигеном різко полярний або навіть йонний. Навпаки, якщо E характеризується різко вираженими неметалічними властивостями, зв'язок між ним і Оксигеном малополярний і в конкуренції за кисень перемагає E і під час дисоціації гідроксид втрачає іон Гідрогену.

Виходячи з цих уявлень, належність гідроксиду до певного класу сполук зумовлена його дисоціацією за наступними схемами:



Знаючи тип і властивості гідроксиду, можна відповідно скласти його формулу: на першому місці Гідроген для кислоти або метал, коли це основа.

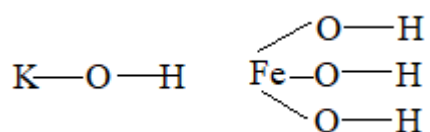
Основами називають гідратні форми основних оксидів. Наявність у їх складі гідроксильних груп (OH^-) – характерна особливість основ. Отже, до складу основ входять катіони металів або групи атомів з позитивним зарядом (Na^+ , Ca^{2+} , NH_4^+) та гідроксильні групи (OH^-), кількість яких співрозмірна із величиною ступеня окислення катіона в основі. Наприклад, NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NH_4OH .

При цьому кількість груп OH^- в основі, здатних заміщуватися на кислотні залишки з утворенням солей, визначає *кислотність основ*. Тому основи розрізняють як однокислотні LiOH , NaOH , NH_4OH , двокислотні $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, $\text{Co}(\text{OH})_2$, трикислотні $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Mn}(\text{OH})_3$ тощо.

Назви основ. За міжнародною номенклатурою назву основ утворює поєднання слова «гідроксид» з назвою металу (катіону). Наприклад, NaOH – натрію гідроксид, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – кальцію гідроксид. Якщо метал, що входить у склад основи, має змінний ступінь окислення, то в назві цього гідроксиду ступінь окислення металу (валентність) позначається римською цифрою в дужках. Наприклад, $\text{Fe}(\text{OH})_2$ – феруму(II) гідроксид, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ – феруму(III) гідроксид.

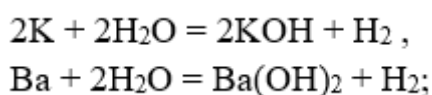
Основи прийнято поділяти за властивостями на дві групи: розчинні у воді і малорозчинні основи. Розчинні у воді основи називають *лугами*; їх утворюють лужні (Li , Na , K , Rb , Cs) та лужноземельні (Ca , Sr , Ba) катіони металів. Основи, утворені іншими металами (дво-, тривалентними), у воді розчиняються в незначній мірі і відносяться до малорозчинних.

Графічно формулу основи можна відобразити так:

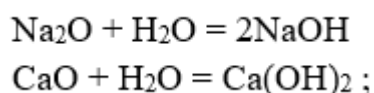


Одержання основ :

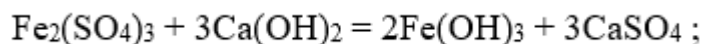
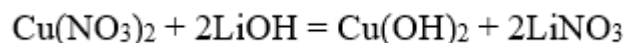
1. Взаємодія активних металів (лужних, лужноземельних) з водою:



2. Взаємодія оксидів цих металів з водою:

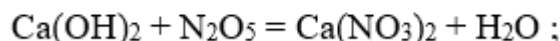
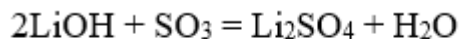


3. Малорозчинні у воді основи одержують шляхом взаємодії розчинів солей металів з розчинами лугів:

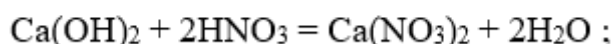
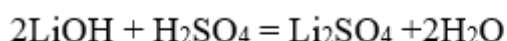


Хімічні властивості основ :

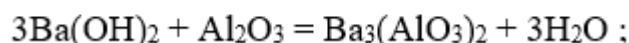
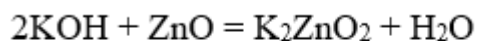
1. Взаємодіють з кислотними оксидами з утворенням солі і води:



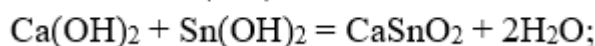
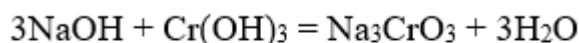
2. Взаємодіють з кислотами з утворенням солі і води:



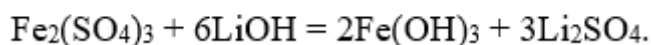
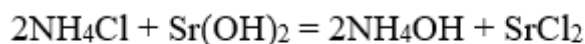
3. Взаємодіють луги з амфотерними оксидами з утворенням солі і води:



4. Взаємодіють з амфотерними гідроксидами з утворенням солі і води:



5. Луги можуть взаємодіяти з солями в розчині з утворенням малорозчинних або малодисоційованих основ:



Кислоти

До кислот відносяться хімічні сполуки, до складу яких входить один або декілька атомів Гідрогену, здатних заміщуватися на метал з утворенням солей. Група атомів, яка залишається після відщеплення від молекули кислоти атомів гідрогену, називається *кислотним залишком*.

За кількістю атомів Гідрогену, що входять до складу молекули кислоти і здатних в реакції заміщуватися на метал з утворенням солі, визначають *основність кислоти*.

За цією ознакою розрізняють кислоти як *одноосновні* (HCl , HNO_3 , HClO_4 і т.д.), *двоосновні* (H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2SO_4 і т. д.), *триосновні* (H_3BO_3 , H_3PO_4 , H_3AsO_4 і т. д.), *чотириосновні* (H_4SiO_4 , $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ і т. д.).

Проте не всі атоми Гідрогену в деяких кислотах здатні до заміщення на атоми металу. Так, із двох атомів Гідрогену в молекулі мурашиної кислоти

НСООН, лише один, який входить до складу карбоксильної групи (-СООН) може бути заміщеним на атом металу. Тому мурашина кислота є одноосновною; з тієї ж причини ацетатна (оцтова) кислота також одноосновна, незважаючи на те, що у її формулі (СН₃-СООН) чотири атоми Гідрогену.

За хімічним складом кислот (вмістом атомів Оксигену) їх поділяють на *безкисневі* і *кисневмісні*. Наприклад, до безкисневих кислот відносяться: HF, HCl, HBr, HI, H₂S, H₂Se тощо.

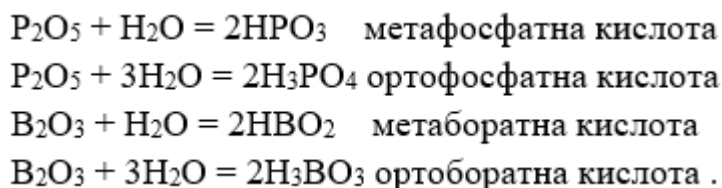
Однак більшість кислот відносяться до кисневмісних: H₂CO₃, H₂SiO₃, HNO₃, H₃PO₄, H₂SO₃, H₂SO₄, HClO₄ і т. д. При цьому кисневмісні кислоти є гідратами кислотних оксидів (ангідридів). Більшість таких оксидів безпосередньо сполучаються з водою, утворюючи гідрат-кислоту. Наприклад, сульфатна кислота є гідратом оксиду сірки(VI).

Назви кислот. До назви кислоти включають міжнародну назву кислотного залишку (див. додаток) з закінченням *-на* та слова «кислота». При цьому міжнародні назви кислотних залишків походять від назви кислотоутворюючого елемента (центрального атома кислоти) із суфіксом *-ат* (вищий ступінь окислення) або *-ит* (нижчий ступінь окислення). Коли елемент виявляє більше, ніж два ступені окислення, то до назви кислоти додають префікси *гіпо-* (найнижча ступінь окислення) і *пер-* (найвищий ступінь окислення).

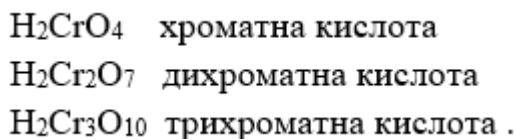
Наприклад, назви деяких кислот, виходячи із зазначених вище положень:

HF – фторидна	HClO - гіпохлоритна
HBr – бромідна	HClO ₂ - хлоритна
H ₂ S – сульфідна	HClO ₃ - хлоратна
H ₂ SO ₃ – сульфитна	HClO ₄ - перхлоратна
H ₂ SO ₄ – сульфатна .	

В процесі утворення кисневмісних кислот до кислотного оксиду (ангідриду кислоти) може приєднуватися різна кількість молекул води. При цьому ступінь окислення кислотоутворюючого атома залишається незмінною, але може змінюватися основність кислоти. У таких випадках до назви кислоти з нижчою основністю додають префікс *мета-*, а з вищою основністю префікс *орто-* :



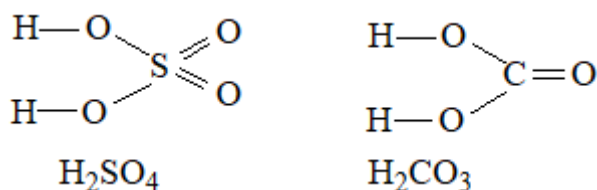
Коли молекула кислоти містить кілька атомів кислотоутворюючого елемента, до її назви прийнято додавати відповідні префікси *ди-*, *три-*, *тетра-* *тощо*. Це відноситься до сполук полікислот:



Поряд з міжнародними назвами кислот у навчальній, технічній літературі вживають традиційні назви кислот. Наприклад, азотна, сірчана, вугільна, фосфорна, «соляна», «плавикова» тощо (*див. Додаток 3*).

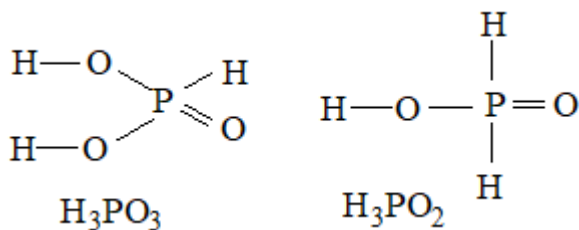
Міжнародна комісія з хімічної номенклатури (ІЮПАК) не заперечує використання таких традиційних назв, але вони не витримують вимог сучасної номенклатури хімічних сполук щодо кількісного відображення складу молекул і з часом ці назви будуть зникати зі сторінок хімічної літератури.

Більш глибоко і наглядно оцінити хімічні властивості кислот можна на основі складання графічного зображення їх формул (структурно-графічні формули). В графічному зображенні формули кисневмісної кислоти атом Гідрогену, що здатний заміщуватися на атом металу, з'єднується з кислотоутворюючим атомом лише через атом Оксигену:



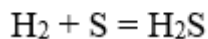
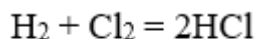
Решта атомів, у тому числі і атоми Гідрогену, які не здатні заміщуватись атомами металу, приєднані безпосередньо до кислотоутворюючого атома.

Наприклад, фосфітна кислота H_3PO_3 – двоосновна, незважаючи на те, що до її складу входить 3 атоми Гідрогену. Гіпофосфітна кислота H_3PO_2 також у своєму складі має 3 атоми Гідрогену, однак вона одноосновна. І ці особливості досить наочно проявляються із графічних формул таких кислот:

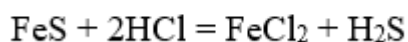
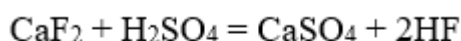


Одержання кислот :

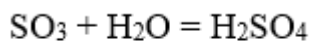
1. Безкисневі кислоти можна одержати безпосередньою взаємодією відповідних неметалів з Гідрогеном з подальшим розчиненням продуктів у воді:



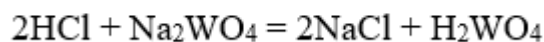
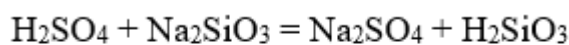
2. Безкисневі кислоти також можна одержати дією сильних кислот на відповідні солі безкисневих кислот:



3. Кисневмісні кислоти можна одержати взаємодією ангідридів відповідних кислот з водою:

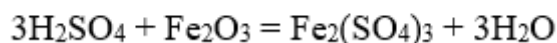
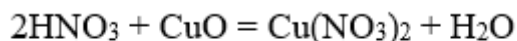


4. У тому випадку, коли кислотні оксиди з водою безпосередньо не взаємодіють, то кислоту одержують при дії іншою сильною кислотою на відповідну сіль бажаної кислоти:

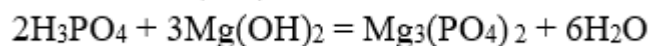
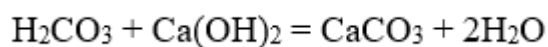


Властивості кислот :

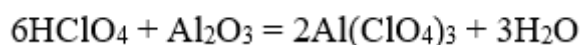
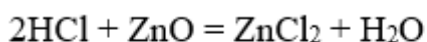
1. Можуть взаємодіяти з основними оксидами з утворенням солі і води:



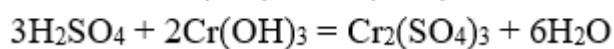
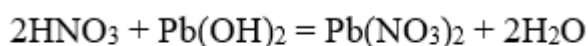
2. Можуть взаємодіяти з основами з утворенням солі і води:



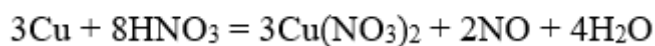
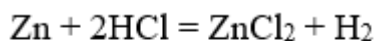
3. Взаємодіють з амфотерними оксидами з утворенням солі і води:



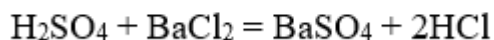
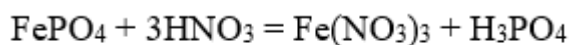
4. Взаємодіють з амфотерними гідроксидами:



5. Взаємодіють з металами за окисно-відновними реакціями:



6. Взаємодіють з солями за реакціями обміну:

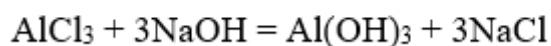
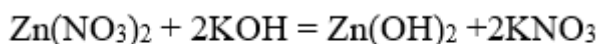


Амфотерні гідроксиди

Амфотерні гідроксиди – гідратні форми амфотерних оксидів з одночасним проявом слабких властивостей основ і кислот.

Одержання амфотерних гідроксидів

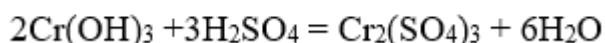
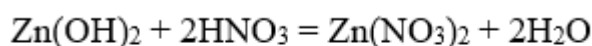
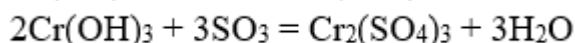
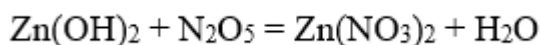
Одержують амфотерні гідроксиди, як правило, взаємодією відповідних солей амфотерних металів з розчином лугу, взятого у еквівалентному співвідношенні:



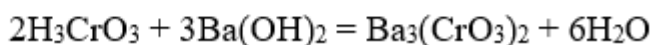
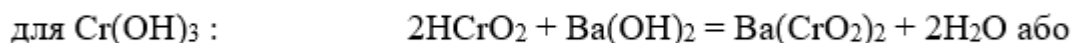
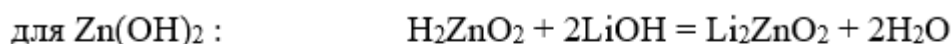
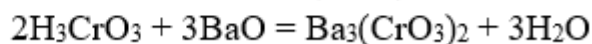
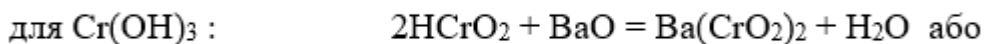
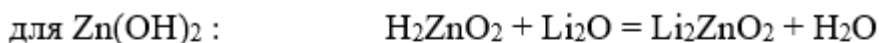
Еквівалентна кількість реагентів береться, щоб уникнути розчинення амфотерної основи в надлишку лугу.

Хімічні властивості амфотерних гідроксидів :

1. Взаємодіють з кислотними оксидами і кислотами з утворенням солі і води (виявляють основні властивості) :



2. Взаємодіють з основними оксидами і основами (лугами) з утворенням солі і води (виявлення властивостей кислот) :



При цьому назви амфотерних гідроксидів будуть змінюватися в залежності від типу реакції, у яких вони беруть участь, або від реагенту з яким вони взаємодіють. Наприклад, у реакціях з кислотними оксидами і кислотами $Zn(OH)_2$ матиме назву «цинку гідроксид», а в реакціях з основними оксидами і лугами – «цинкатна кислота».

Солі

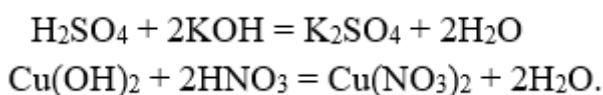
Солі – продукти повного або часткового заміщення атомів Гідрогену кислоти на атоми металів або гідроксильних груп основ на кислотні залишки.

У деяких випадках Гідроген у кислотах може заміщуватися не тільки металом, а й групою атомів, що мають позитивний заряд (катіон), наприклад NH_4^+ , UO_2^{2+} тощо.

В залежності від властивостей і складу солі поділяють на чотири основні типи: *середні, основні, кислі і комплексні*.

Середні (нормальні) солі

Середні солі – продукти повного заміщення атомів Гідрогену кислоти на метал (катіон) або гідроксильних груп в основах на кислотні залишки:



У формулі солі компоненти (катіони металу і кислотні залишки) з'єднані між собою у таких співвідношеннях, щоб молекула солі була електронейтральною. Наприклад, $K^+(NO_3)^-$, $K_2^+(SO_4)^{2-}$, $K_3^+(PO_4)^{3-}$, $K_4^+(P_2O_7)^{4-}$ (спостерігається зміна заряду кислотного залишку при незмінному ступеню окислення металу) або $Li^+(NO_3)^-$, $Mg^{2+}(NO_3)^{-}_2$, $Fe^{3+}(NO_3)^{-}_3$, $Ti^{4+}(NO_3)^{-}_4$ (спостерігається зміна заряду йону металу, а заряд кислотного залишку незмінний).

Назви середніх солей

Солі називають, виходячи із назви кислоти і металу, що їх утворюють. Називають метал у називному відмінку, а потім кислотний залишок.

Наприклад: $Ca(NO_3)_2$ - кальцій нітрат

$AlCl_3$ - алюміній хлорид

$Ca(PO_3)_2$ - кальцій метафосфат

$Ca_3(PO_4)_2$ - кальцій ортофосфат

$KClO$ - калій гіпохлорит

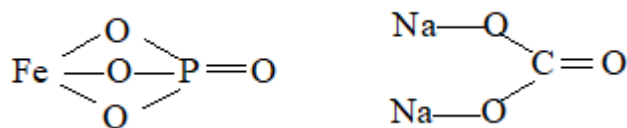
$KClO_4$ - калій перхлорат

Na_2PbO_2 – натрій плюмбіт.

Якщо метал може виявляти різний ступінь окислення і утворювати кілька солей, у їхніх назвах ступінь окислення вказується римською цифрою в дужках після назви металу. Наприклад, FeSO_4 - феруму(II) сульфат, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ - феруму(III) сульфат; PbCl_2 - плюмбуму(II) хлорид, PbCl_4 - плюмбуму(IV) хлорид.

У *Додатку 2* вказано назви кислотних залишків, за якими можна правильно дати назву солі. Крім того, для деяких солей розповсюджені побутові і технічні назви, які можна знайти у *Додатку 3*.

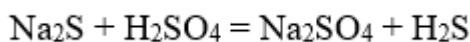
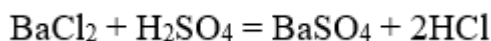
При складанні графічних формул середніх солей слід виходити із графічних формул кислот, замінюючи в них атоми Гідрогену на атоми металу із дотриманням правила електронейтральності молекул. У кисневмісних кислотах метал з'єднується з кислотоутворюючим атомом через Оксиген:



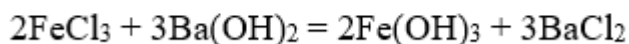
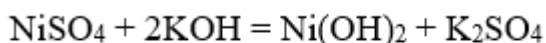
У безкисневих кислотах атоми металу безпосередньо з'єднані з атомами нематалу (кислотний залишок). Наприклад, $\text{Cl} - \text{Ca} - \text{Cl}$

Хімічні властивості середніх солей :

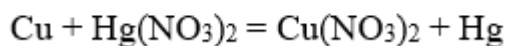
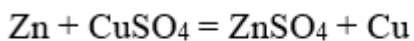
1. Взаємодіють з кислотами з утворенням нової солі і іншої кислоти:



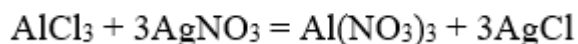
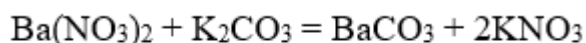
2. Можуть взаємодіяти з лугами з утворенням солі і основи:



3. Взаємодіють з металами в тому випадку, коли метал, що входить до складу солі, менш активний (за рядом активності):



4. Дві різні солі можуть взаємодіяти між собою за механізмом реакції обміну:

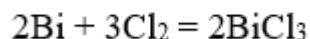
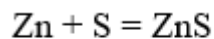


Одержання середніх солей

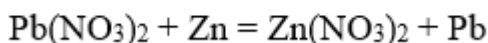
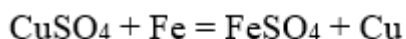
Розроблено і вивчено багато способів (реакцій) одержання солей. Однак для кожної конкретної солі потрібно підбирати найбільш прийнятний спосіб одержання з урахуванням умов утворення і її властивостей.

Нижче наведено найбільш типові реакції, за допомогою яких можна одержувати середні солі:

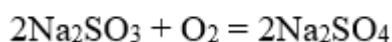
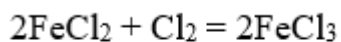
1. Взаємодія металів з неметалами (наприклад, з Сульфуром, галогенами):



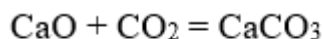
2. Взаємодією солей з металами (згідно ряду активності) :



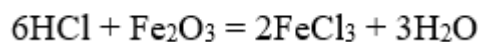
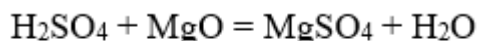
3. Взаємодією солей з неметалами (за окисно-відновним механізмом реакції) :



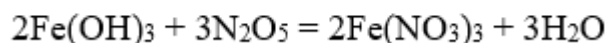
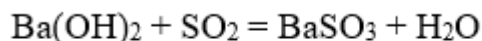
4. Взаємодією кислотних оксидів з основними :



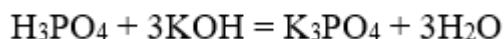
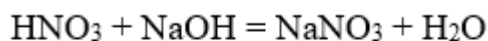
5. Взаємодією основних оксидів з кислотами:



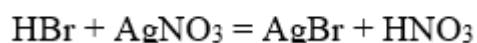
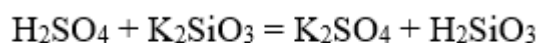
6. Взаємодією кислотних оксидів з основами:



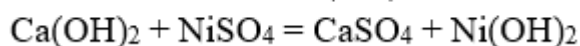
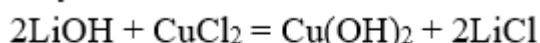
7. Взаємодією кислот з основами:



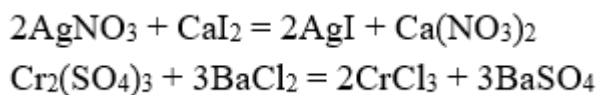
8. Взаємодією солей з кислотами:



9. Взаємодією солей з лугами:



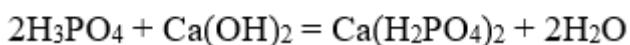
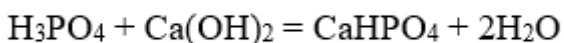
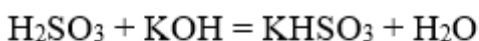
10. Взаємодією двох різних солей між собою:



Кислі солі

Кислі солі потрібно розглядати як продукти неповного заміщення атомів Гідрогену в кислоті на метал. Кислі солі можуть утворювати лише багатоосновні кислоти.

Наприклад:



Порядок складання формул кислих солей залишається таким же, як і для середніх солей. Тобто, катіон металу і кислотний залишок зєднують у формулі солі пропорційно їх зарядам (степені окислення) з урахуванням принципу електронейтральності молекули в цілому. Заряд кислотного залишку (з від'ємним знаком) дорівнює кількості атомів Гідрогену, втрачених кислотою. Наприклад, для $(\text{H}_3\text{PO}_4)^0$: $(\text{H}_2\text{PO}_4)^{1-}$, $(\text{HPO}_4)^{2-}$, $(\text{PO}_4)^{3-}$. В даному випадку кислі солі можуть утворити аніони $\text{H}_2\text{PO}_4^{1-}$ і HPO_4^{2-} . Наприклад, для ряду різновалентних катіонів Li^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Ti^{4+} можна скласти такі формули кислих фосфатів: LiH_2PO_4 , $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$, $\text{Ti}(\text{H}_2\text{PO}_4)_4$ та



Назви кислих солей утворюють від назв відповідних катіонів, кислот і префікса *гідро-*, який підкреслює наявність атомів Гідрогену в їх складі. Якщо молекула солі містить декілька атомів Гідрогену, то до префікса *гідро-* додають відповідні грецькі числівники *ди-*, *три-*, *тетра-*, які вказують на кількість цих атомів. Наприклад, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - амонію гідроортофосфат

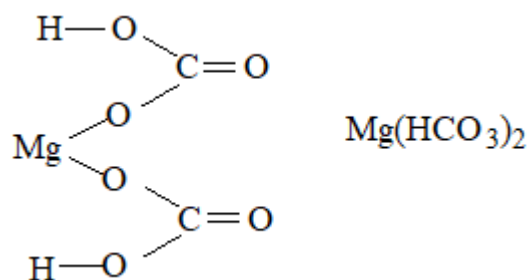
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - амонію дигідроортофосфат

MnHPO_4 - марганцю гідроортофосфат

$\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ - марганцю дигідроортофосфат .

Графічне зображення кислих солей здійснюється аналогічно графічному зображенню середніх солей, але з тією різницею, що не всі атоми Гідрогену заміщуються на метал.

Наприклад,

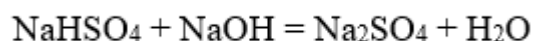
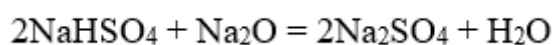


Хімічні властивості кислих солей

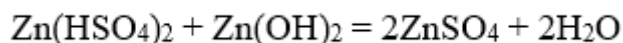
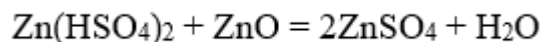
Кислі солі за своєю суттю - «гібриди» середніх солей і кислот. Тому для них притаманні хімічні властивості обох цих класів сполук.

Наведемо деякі з них:

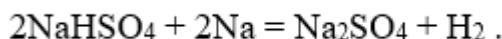
1. Можуть взаємодіяти з основними оксидами і основами йоном Гідрогену з утворенням середніх солей і води:



2. Взаємодіють також з амфотерними оксидами і основами йоном Гідрогену з утворенням середньої солі і води:

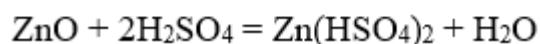
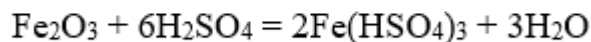
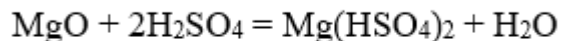
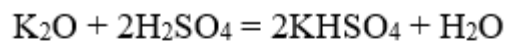


3. Можуть взаємодіяти з лужними і лужноземельними металами йоном Гідрогену з утворенням середньої солі і виділенням водню:

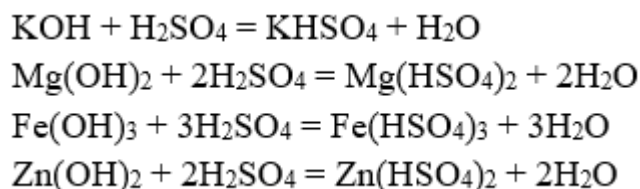


Одержання кислих солей

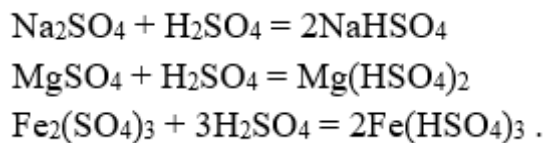
1. Взаємодією основних або амфотерних оксидів з багатоосновними кислотами, взятими у надлишку, тобто у стехіометричних співвідношеннях оксид : кислота рівних 1 : 2 або 1 : 3 тощо:



2. Взаємодією основ або амфотерних гідроксидів з багатоосновними кислотами, взятими у надлишку, тобто у стехіометричних співвідношеннях гідроксид : кислота рівних 1 : 2 або 1 : 3 тощо:



3. Взаємодією середньої солі з відповідною до неї багатоосновною кислотою:



Основні солі

Основні солі – продукти неповного заміщення гідроксильних груп багатокислотних основ або амфотерних гідроксидів на кислотні залишки.

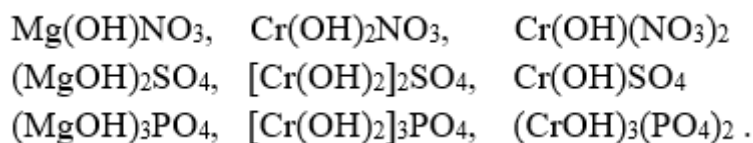
Приклади основних солей:



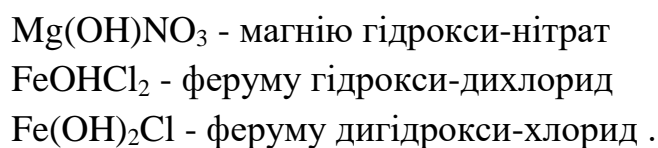
Формули основних солей складаються із залишків багатокислотних основ або амфотерних гідроксидів, які частково втратили гідроксильні групи, і кислотних залишків. Як і у всіх інших попередніх випадках повинен бути витриманий принцип електронейтральності молекул.

При цьому заряд залишку багатокислотної основи (катионна складова солі) завжди позитивний і рівний кількості заміщених гідроксильних груп основи. Тому двокислотна основа може утворити один ряд основних солей, а трикислотна – два ряди (одно- і двозаміщені).

Наприклад, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ дає залишок MgOH^+ ; $\text{Cr}(\text{OH})_3$ - $\text{Cr}(\text{OH})_2^{1+}$, CrOH^{2+} . З аніонами кислот різної основності (як приклад візьмемо NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) ці залишки можуть утворити:

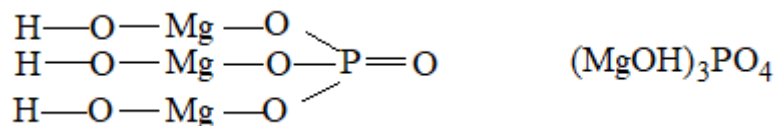


Назви основних солей починаються із префікса *гідрокси-*, далі через дефіс вказується кислотний залишок, який входить до складу солі, і закінчуються назвою металу у родовому відмінку. Для визначення кількості гідроксильних груп і кислотних залишків використовують числівники *ди-*, *три-*, *тетра-* і т. д. Наприклад,



При складанні графічних формул основних солей на місце заміщених гідроксильних груп основи або амфотерного гідроксиду розміщують кислотні залишки.

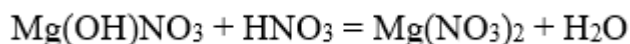
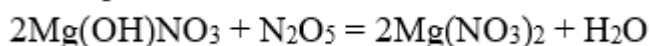
Наприклад,



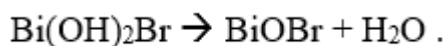
Хімічні властивості основних солей

Основні солі, поєднуючи у собі ознаки солей і основ, виявляють відповідно хімічні властивості, характерні для цих двох класів неорганічних сполук:

1. Подібно основам основні солі здатні реагувати з кислотними оксидами і кислотами з утворенням середніх солей:

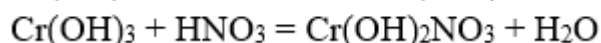
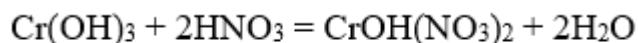


2. Деякі основні солі при тривалому зберіганні або внаслідок нагрівання можуть втрачати воду і перетворитися на оксосолі:

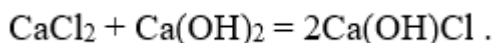


Одержання основних солей

1. Утворюються основні солі внаслідок взаємодії багатокислотних основ або амфотерних гідроксидів з кислотами за умови, що кислоти недостатньо для повного заміщення всіх гідроксильних груп основи:



2. Основні солі можуть утворитися, якщо середня сіль взаємодіятиме з основою із спільним катіонам:



До середніх солей також можна віднести, так звані, подвійні солі та змішані солі.

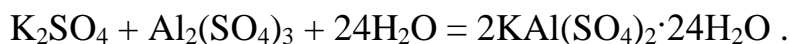
Подвійні солі є продуктами заміщення атомів Гідрогену в молекулі кислоти на атоми декількох різних металів або атомних угруповань - складних катіонів:



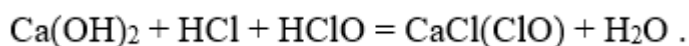
Добути подвійні солі можна одночасною взаємодією багатоосновної кислоти з різними основами:



Або під час одночасної кристалізації різних солей:



Змішані солі – це продукти заміщення гідроксильних груп багатокислотних основ кислотними залишками різних кислот. Прикладом такої солі може бути хлорне вапно - кальцієва сіль хлоридної і гіпохлоритної кислот :



Добути змішані солі можна взаємодією багатокислотних основ з різними кислотами, як показано вище.

Вивчення оксидів, основ, кислот, амфотерних гідроксидів, солей свідчить, що між цими сполуками існує логічний зв'язок, який бере початок з періодичної системи елементів. При цьому можна виділити дві лінії зв'язку: одна йде від металів, друга - від неметалів.

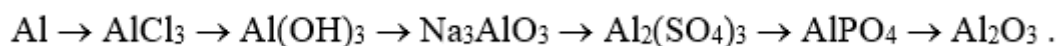
Питання для самоперевірки

1. Що таке оксиди і на які групи вони поділяються?
2. Наведіть приклади оксидів амфотерних та несолетвірних.
3. Що таке основні оксиди і з якими речовинами вони взаємодіють ?
4. З якими сполуками взаємодіють амфотерні оксиди?
5. Які продукти утворюються при взаємодії кислотних оксидів з водою?
6. Складіть рівняння реакцій для наступних перетворень:
 $\text{Zn} \rightarrow \text{ZnO} \rightarrow \text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Na}_2\text{ZnO}_2$
7. Скласти графічні формули наступних сполук: Cr_2O_3 , $\text{Ni}(\text{OH})_3$, H_3PO_4
8. Навести приклади різних типів гідроксидів.
9. Які хімічні властивості гідроксидів? Навести приклади реакцій.
10. Навести приклади різних типів кислот.
11. Які хімічні властивості кислот? Навести приклади реакцій.
12. За якими реакціями можна одержати оксиди, основи?
13. За якими реакціями можна одержати амфотерні гідроксиди, кислоти?
14. Які хімічні властивості характерні для амфотерних гідроксидів?
15. Які типи солей Вам відомі?
16. Як можна одержати середні, кислі, основні солі?
17. Написати відомі Вам способи одержання солей.
18. Які хімічні властивості характерні для солей?
19. Скласти можливі рівняння реакцій між магній гідроксидом і фосфатною кислотою.

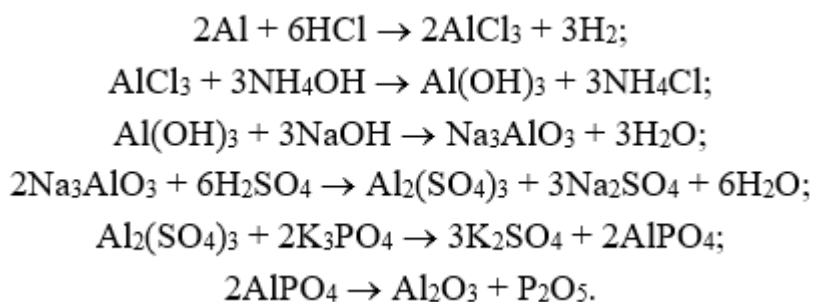
20. Скласти можливі рівняння реакцій між феруму(III) гідроксидом і сульфатною кислотою.
21. Скласти можливі рівняння реакцій одержання кислих солей при взаємодії цинк гідроксиду і дифосфатної кислоти.
22. Складіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити перетворення за такою схемою:
фосфор → фосфор(V) оксид → фосфатна кислота → кальцій фосфат → кальцій дигідрогенфосфат → кальцій гідрогенфосфат.
23. Складіть по чотири неоднотипні рівняння хімічних реакцій, в результаті яких утворюються такі сполуки: CuO, H₂O, NaCl, Ca₃(PO₄)₂.

Приклади розв'язування типових завдань

Завдання 1. Потрібно скласти рівняння реакцій для ряду наступних перетворень:

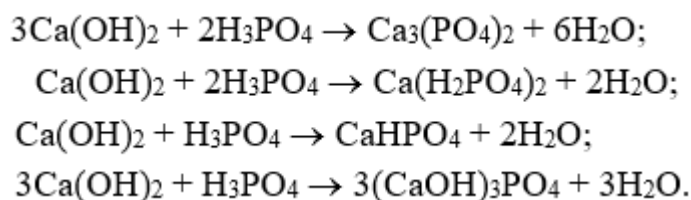


У цьому ряду початковою речовиною є Al, а кожна наступні речовина має утворитися внаслідок реакції і сама стає початковою для подальшого перетворення. Тому, для цього ряду можна скласти щонайменше шість рівнянь реакцій перетворень:



Завдання 2. Використовуючи кальцій гідроксид та фосфатну кислоту одержати різні типи солей.

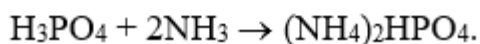
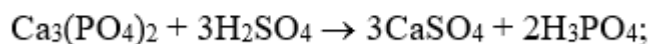
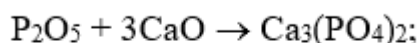
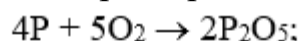
У цьому випадку, коли Ca(OH)₂ є двокислотною основою, а H₃PO₄ – трьохосновна кислота, то внаслідок їх взаємодії можуть утворюватися одна середня сіль, дві кислі і одна основна:



Завдання 3. Скласти рівняння реакцій для наступного ряду перетворень:

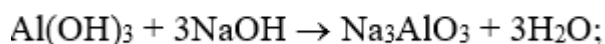
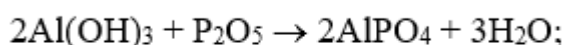
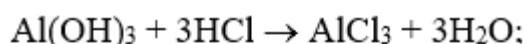


Кожна стрілка означає одне перетворення. Отже в цьому ряду 5 реакцій:



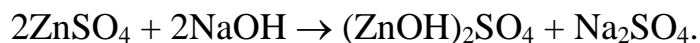
Завдання 4. Довести амфотерні властивості алюміній гідроксиду.

$Al(OH)_3$, як амфотерний гідроксид, здатен виявляти хімічні властивості основ і кислот, а отже реагувати з кислотними оксидами, кислотами, основними оксидами і основами:



Завдання 5. За якими реакціями із Zn можна одержати цинк гідроксосульфат?

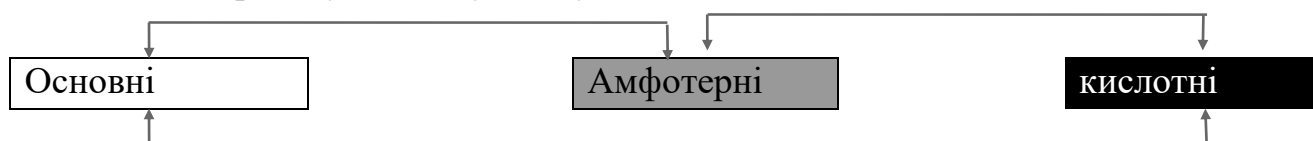
Оскільки цинк гідроксосульфат – основна сіль, то спочатку потрібно одержати середню сіль (цинк сульфат), а потім її перетворити на основну:



Завдання 6. Дані речовини: $Al(OH)_3$, H_2SO_4 , Na_2O .

А) Визначити, до якого класу неорганічних речовин відносяться вказані сполуки: $Al(OH)_3$ - амфотерний гідроксид; H_2SO_4 - кислота; Na_2O - основний оксид.

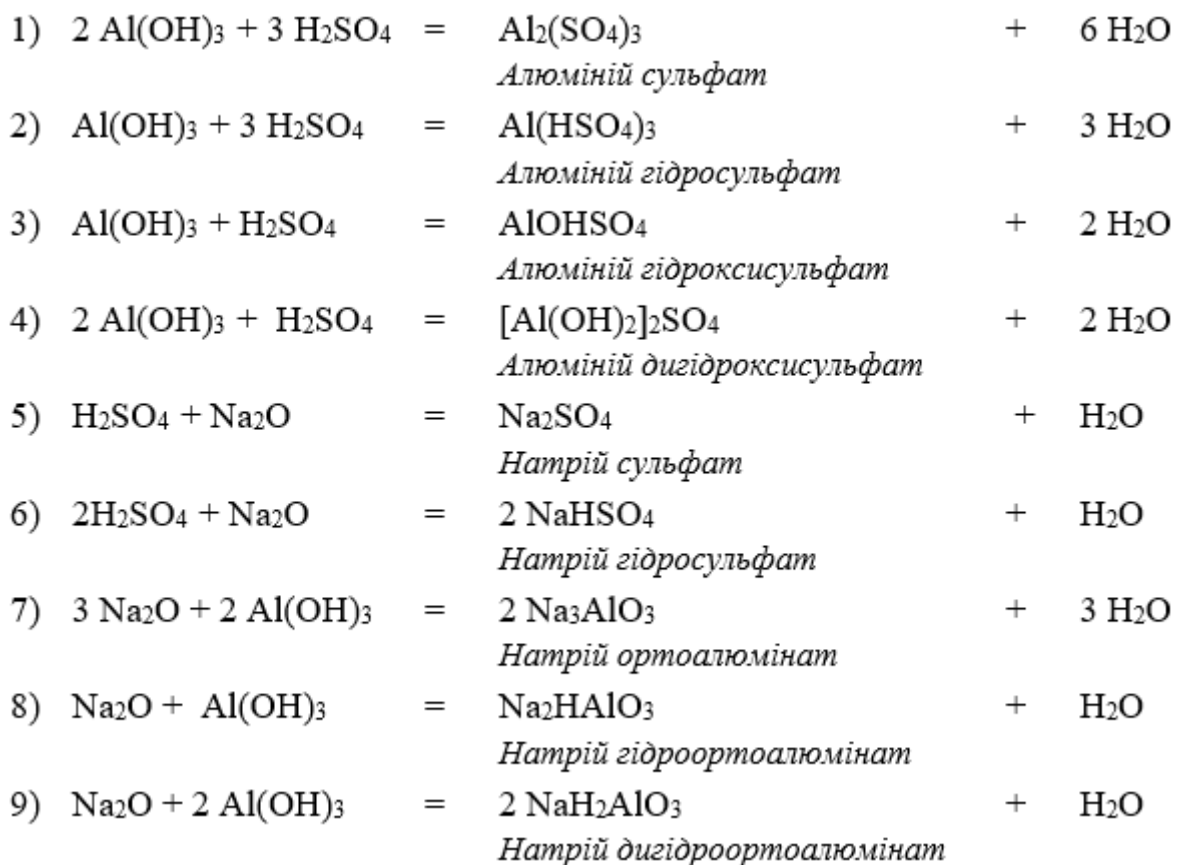
Б) Визначити, які речовини можуть попарно реагувати, враховуючи таку схему:



Враховуючи характер наведених у завданні речовин, між собою можуть попарно взаємодіяти: $Al(OH)_3$ і H_2SO_4 ; H_2SO_4 і Na_2O ; Na_2O і $Al(OH)_3$.

Прийнявши до уваги те, що $Al(OH)_3$ або H_3AlO_3 - трьохкислотний гідроксид або трьохосновна кислота, то він може утворювати, крім середніх, ще й кислі та основні солі; H_2SO_4 - двохосновна кислота, може утворювати середню та кислу сіль.

Отже, можливі такі реакції між вказаними речовинами:



Вправи і досліди до виконання лабораторної роботи 1. Класифікація неорганічних сполук

Дослід 1. Взаємодія оксидів з водою.

У три пробірки внести по декілька крупинок CaO, CuO, ZnO (кількістю за об'ємом близько однієї голівки сірника). У кожную пробірку додати додати 10-15 крапель дистильованої води і перемішати вміст в пробірках. Встановити які оксиди взаємодіють з водою і скласти відповідні рівняння реакцій.

РІВНЯННЯ	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 2 Одержання нерозчинних у воді гідроксидів.

У пробірки № 1, 2, 3, 4, 5 внести піпеткою по 3-5 крапель солей ферум(III) (FeCl_3 або $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), купруму (CuSO_4 або $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, або CuCl_2), марганцю(II) (MnSO_4 або $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, або MnCl_2), нікелю(II) (NiSO_4 або $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, або NiCl_2), кобальту(II) (CoSO_4 або $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, або CoCl_2). У кожную пробірку додати 3-4 краплі розчину будь-якого лугу. Відмітити, що при цьому спостерігається?

Пояснити чому колір осаду марганець(II) гідроксиду змінюється з часом. Скласти рівняння відповідних реакцій та вказати колір осаду в кожній пробірці за формою;

РІВНЯННЯ	$\text{FeCl}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 3. Одержання амфотерних гідроксидів.

Помістити у три пробірки по 3-5 крапель розчину лугу. У першу пробірку додати по краплям сіль алюмінію (AlCl_3 або $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) до утворення осаду, у другу – сіль цинку (ZnCl_2 чи ZnSO_4) до утворення осаду, в третю – сіль хрому(III) ($\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$) також до утворення осаду. Кожен з одержаних осадів розділити на дві пробірки; до однієї частини осаду додати по краплям розчин нітратної кислоти HNO_3 , до другої частини – розчин лугу.

Спостерігати, що відбувається? Скласти відповідні рівняння реакцій за формою:

РІВНЯННЯ	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaOH} \rightarrow$
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 4. Взаємодія солі з сіллю (реакції обміну).

До пробірки № 1 внести 3-5 крапель BaCl_2 , додати стільки ж розчину Na_2SO_4 ; в пробірку № 2 – 3-5 крапель розчину $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ і додати сюди 2-3 краплі розчину KI ; в пробірку № 3 – 3-5 крапель розчину CoSO_4 , додати 2-3 краплі розчину Na_2HPO_4 . Відмітити, що спостерігається? Скласти рівняння відповідних реакцій і вказати забарвлення осадів.

РІВНЯННЯ	$\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 5. Взаємодія основних оксидів з кислотами

У пробірку помістити 1-2 крихти CuO , додати 3-4 краплі розчину HCl і підігріти. Що відбувається? Написати рівняння реакції за формою:

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 6. Взаємодія кислотного оксиду з лугом

У пробірку налити 2-3 мл розчину $\text{Ba}(\text{OH})_2$ і пропустити у цей розчин вуглекислий газ із апарата Кіппа. Що відбувається? Написати рівняння реакції.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 7. Одержання кислої солі

У 3-4 мл розчину $\text{Ca}(\text{OH})_2$ пропустити вуглекислий газ із апарата Кіппа. Що відбувається? В одержаний осад пропустити надлишок CO_2 до розчинення осаду. Що відбулося? Написати рівняння реакцій. Як гідрокарбонат кальцію можна перетворити у карбонат кальцію?

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Тема лабораторної роботи 2. Періодичність зміни будови та властивостей елементів та їх сполук.

Що треба знати:

- 1) взаємозв'язок властивостей хімічних елементів з періодичним законом Д.І. Менделєєва;
- 2) закономірності зміни хімічних властивостей елементів залежно від їх положення в періодичній таблиці (в періоді та групі).
- 3) поняття радіус атома, енергія йонізації, спорідненість з електроном, відносна електронегативність.

Що треба вміти:

- 1) визначати за положенням у періодичній таблиці хімічні елементи з металічними, неметалічними або з амфотерними властивостями;
- 2) розрізняти в періодичній таблиці s-, p-, d та f- елементи;
- 3) пояснювати характер зміни величин радіусів атомів, енергії іонізації, електронегативності елементів в періодах та групах таблиці Д.І. Менделєєва

Про що треба мати уявлення:

Як за даними величин енергії йонізації, спорідненості з електроном, відносної електронегативності атомів робити висновки про їх відносну металічність (властивості відновника) або неметалічність (властивості окисника) ?

Періодичний закон і періодична система хімічних елементів

Вивчаючи властивості хімічних елементів Д.І. Менделєєв прийшов до висновку, що головною характеристикою атома є його атомна маса. Ця гіпотеза дозволила вперше у 1869 р. відкрити і сформулювати **періодичний закон**.

У сучасному формулюванні періодичний закон звучить так: «*Властивості хімічних елементів, а також форми і властивості сполук елементів знаходяться у періодичній залежності від величини заряду ядер їх атомів*».

Зі збільшенням позитивного заряду ядер атомів спостерігається періодичне повторення електронної конфігурації зовнішнього енергетичного рівня, завдяки чому і періодично повторюються властивості сполук елементів. В цьому полягає фізичне тлумачення періодичного закону.

Графічним зображенням періодичного закону є *періодична система елементів*. Вона складається з *періодів, рядів і груп*. Кожний елемент у періодичній системі має свій *номер*, який називається *порядковим* або *атомним*.

Період – це горизонтальний ряд, в якому елементи розміщені в порядку зростання атомних мас, а краще порядкового номера, який для кожного наступного елемента зростає на одиницю. Всього є сім періодів, з яких I, II, III називаються *малими*, а IV, V, VI і VII – *великими* періодами, причому останній VII – незавершений. Усі періоди, за виключенням першого, який містить тільки два елементи, починаються лужним металом і закінчуються інертним газом. Періоди II і III одержали назву *типових*, оскільки властивості елементів в цих періодах закономірно змінюються від типового металу до неметалу і закінчуються інертним газом. У великих періодах цей перехід відбувається повільніше, ніж у малих.

Кожний малий період складається з одного ряду, а кожний великий період має два ряди - парний (верхній) і непарний (нижній).

У елементів парних рядів великих періодів (4, 6, 8 та 10) переважають металічні властивості і їх зміна зліва направо сповільнена. Для елементів непарних рядів (5, 7 та 9) зміна властивостей від металічних до неметалічних та інертного газу відбувається аналогічно до типових періодів, тобто прискорено.

Характерною особливістю елементів великих періодів, за якими вони розподілені на два ряди, є ступінь окислення. При зростанні атомних мас елементів максимальна ступінь окислення збільшується від +1 до +7 вже в парних рядах. Проходячи через триаду елементів, картина повторюється для непарного ряду. Наприклад, у парному ряду IV періоду ступінь окислення може змінюватися від +1 у калію до +7 у мангану; далі йде триада (Fe, Co, Ni), після чого відбувається така ж зміна ступеня окиснення від міді +1 до броду +7. Така подвійна періодичність має місце у великих періодах за винятком VII, який складається лише з одного парного ряду і є не завершеним.

Особливістю VI і VII періодів є наявність родин елементів з близькими хімічними властивостями. У VI періоді це лантан з порядковим номером 57 і окремо розміщені внизу таблиці 14 елементів, що складають родину *лантаноїдів*. Розміщення лантаноїдів у системі відмічено зірочкою в клітині лантану*. Аналогічно (***) відмічено знаходження *актиноїдів* (порядкові номери 90–103) у клітині актинію у сьомому періоді. Ці елементи схожі за

своїми хімічними властивостями і у них відбувається заповнення електронами відповідно 4f та 5f енергетичних підрівнів.

Група – це вертикальний ряд, у якому розміщені подібні за властивостями елементи. Загальна кількість груп у періодичній системі - 8 (позначаються римськими цифрами). З кожного малого періоду надходить до групи по одному типовому елементу, а з кожного великого періоду, який поділяється на два ряди, – по два елементи, один з яких є повним, а другий неповним аналогом типових елементів.

Слід пам'ятати, що номер групи відповідає вищому значенню позитивного ступеню окиснення елементів, що входять до складу цієї групи. Виключення складають: F (VII група), ступінь окиснення якого тільки -1; O (VI група), ступінь окиснення +2, +1, -1, -2; Cu, Ag і Au (I група), виявляють ступінь окиснення від +1 до +3. Для елементів VIII групи ступінь окиснення +8 відома тільки для Os і Ru. При цьому, до VIII групи відносяться елементи підгрупи заліза (Fe, Co, Ni), платинові метали (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), а також інертні гази.

До 1962 року вважали, що інертні гази не вступають у хімічні реакції і мають нульовий ступінь окиснення і тому виносили їх в окрему нульову групу.

Кожна група, в свою чергу, поділяється на **головну** і **побічну**. Головні підгрупи утворені елементами малих періодів (II і III) і елементами парних рядів великих періодів, а побічні – лише елементами непарних рядів великих періодів. Ця градація обумовлена деякою різницею в хімічних властивостях елементів, що входять до складу підгруп. Наприклад, головну підгрупу VI групи складають неметали: O, S, Se, Te і Po, побічну - метали: Cr, Mo, і W. Графічно це підкреслюється зміщенням *головних* підгруп вправо, а *побічних* – вліво.

Щодо положення елементів у періодичній таблиці і їх властивостей існують загальні закономірності:

- із збільшенням порядкового номера елементів в головних підгрупах *підсилюються металічні властивості і зменшуються неметалічні;*
- із збільшенням порядкового номера елементів у періодах *металічні властивості зменшуються, а неметалічні - зростають.*

Періодичний закон і будова атомів. Розвиток уявлень про будову атома розкриває фізичну суть періодичного закону. Зокрема, чому властивості елементів та їх сполук перебувають у періодичній залежності від заряду ядер їх атомів.

Із збільшенням позитивного заряду ядра атомів спостерігається періодичне повторення електронної конфігурації зовнішнього енергетичного рівня. Оскільки електрони саме цього рівня мають максимальний запас енергії і беруть безпосередню участь в утворенні хімічного зв'язку, це є причиною періодичного повторення властивостей сполук елементів. У цьому фізичний зміст періодичного закону.

Наприклад. Розглянемо схему розміщення зовнішніх електронів в атомах елементів головних підгруп. В першій групі у елементів за порядковими номерами 3, 11, 19, 37, 55 на зовнішньому енергетичному рівні знаходиться один s-електрон. Вступаючи в хімічну взаємодію, ці елементи можуть відносно легко віддавати цей електрон, виявляючи при цьому металічні властивості. У елементів сьомої групи з порядковими номерами 9, 17, 35, 53 на зовнішньому рівні знаходиться сім електронів ns^2np^5 . Вступаючи в хімічну взаємодію, вони прагнуть приєднати електрон до завершення зовнішнього енергетичного рівня (октет), тобто вони виявляють властивості неметалів.

Розглянемо, як змінюються властивості елементів в періодах. Другий і третій період є типовими. Із збільшенням заряду ядра атома, у елементів головних підгруп на зовнішньому рівні знаходяться від одного до семи електронів, тобто посилюються неметалічні властивості. У великих періодах елементи розміщені в парних і непарних рядках. Розглядаючи парні рядки (4,6,8), де із збільшенням позитивних зарядів ядер атомів, кількість електронів на зовнішньому рівні залишається сталою (1 або 2). Поки йде заповнення передостаннього енергетичного рівня, кількість зовнішніх електронів не змінюється, а хімічні властивості цих елементів змінюються незначно. В непарних рядках (5,7,9) властивості елементів змінюються по аналогії з елементами типових періодів (ряд 2 і 3).

Аналізуючи заповнення електронами енергетичних рівнів атомів елементів, можна пояснити основну різницю між елементами головних і побічних підгруп. Електрони зовнішнього енергетичного рівня елементів головних підгруп є валентними електронами, а кількість їх дорівнює номеру групи. Характерно наповнення s-підрівня (s-елементи), або p-підрівня (p-елементи). У елементів побічних підгруп валентними електронами є електрони зовнішнього та передостаннього рівня, загальна їх кількість також дорівнює номеру групи. Характерно наповнення d-підрівня передостаннього рівня (d-елементи), а для лантаноїдів та актиноїдів заповнюються відповідно 4f і 5f підрівнів (f-елементи).

Теорія будови атома пояснює закономірності збільшення металічних властивостей елементів в підгрупах зі збільшенням зарядів ядер їх атомів, та посилення неметалічних властивостей відповідно в періодах.

Періодичною функцією від заряду ядра атома є радіуси атомів та іонів, енергія спорідненості до електрону, енергія йонізації, електронегативність атомів та інші властивості простих речовин.

Чим більший атомний радіус, тим слабкіше утримуються електрони зовнішнього енергетичного рівня. І навпаки, зі зменшенням атомного радіусу, електрони притягуються до ядра сильніше.

Енергія йонізації (I) – це енергія, яка необхідна для відриву електрона від атома, при цьому утворюється відповідний катіон.

Енергія спорідненості до електрону (E) - це енергія, яка виділяється при приєднанні одного електрона до атома, при цьому утворюється аніон.

Енергія йонізації для елементів в періоді збільшується зліва направо, оскільки при цьому збільшується заряд ядра атомів, а радіус атома зменшується несуттєво. В підгрупах I зменшується зверху вниз завдяки збільшенню відстані валентного електрона від ядра. Енергія йонізації зв'язана з хімічними властивостями елементів. Наприклад, у лужних металів I дуже незначна, вони проявляють яскраво виражені металічні властивості.

Галогени, у яких на зовнішньому рівні 7 електронів, мають найбільші значення енергії спорідненості до електрона,. Це свідчить про посилення неметалічних властивостей елементів в періоді.

Електронегативність (EH) - це властивість атома в молекулі притягувати до себе електрони. Мірою EH чисельно можна вважати енергію, яка дорівнює напівсумі енергії йонізації і спорідненості до електрону:

$$EH = \frac{I+E}{2}$$

Згідно з Л. Полінгом, розраховують відносну електронегативність, для цього EH літію приймають за одиницю і порівнюють з нею EH інших. Найбільші значення EH мають неметали, найменші – метали (див. Додаток 4).

Питання для самоперевірки за темою 2

1. В чому полягає фізичне тлумачення періодичного закону?
2. Яка складова атома має більшу масу – ядро чи електрони ?
3. Чим відрізняються між собою протони, нейтрони та електрони?
4. Який заряд нуклонів та атома в цілому?
5. Як змінюються атомні радіуси елементів у періодах і групах?

6. Яку максимальну кількість електронів може вміщувати I, II, III та IV енергетичні рівні, s-, p- та d-орбіталі?
7. Як змінюється величина відносної електронегативності атома елементів в межах періодів та груп ?
8. Перелічити основні відмінності властивостей вільних атомів s-, p- та d-елементів.
9. Скільки неспарених електронів у незбудженому стані мають атоми: Na, Al, Si, P, S та Cl?
10. Скільки періодів і груп у періодичній таблиці елементів?
11. На основі положення в періодичній таблиці атомів поясніть як і чому змінюється хімічний характер елементів і їхніх сполук в межах третього періоду.
12. На основі електронної будови атомів поясніть принцип об'єднання елементів в одну групу та розподіл на підгрупи.
13. Користуючись Періодичною системою, вкажіть:
 - а) форму вищої кисневої сполуки фосфору;
 - б) ступені окиснення елемента в стійких сполуках
16. Електронна оболонка атома деякого елемента містить 42 електрони. Скільки протонів знаходиться в ядрі цього атома? Визначити порядковий номер елемента і його назву.
17. Скільки валентних електронів міститься в атомах елементів №14, 20, 32?
18. У якого з наведених елементів енергія йонізації найменша: Sr, Mg, Ca чи Ba?
19. У якого з наведених елементів спорідненість до електрону найбільша: O, F, C чи N?
20. Виходячи із розміщення в періодичній системі Бром, Барій, Хром, Селену, вкажіть, металічним чи неметалічним є кожний з цих елементів.
21. Що взято за основу розподілу елементів на групи в періодичній системі? Чому вони поділяються на підгрупи ?
22. Як змінюються атомні радіуси елементів у періодах і групах? Як це позначається на зміні властивостей елементів?

Вправи і досліді до виконання лабораторної роботи 2

Вправа 1. Використовуючи основні закономірності періодичної системи, вказати як змінюються у періодах (зліва на право) і групах (зверху вниз) характеристики та хімічні властивості елементів:

Характеристики	у періодах	у групах
Радіус атома		
Енергія йонізації		
Електронегативність		
Число валентних електронів		
Металічні властивості		
Неметалічні властивості		

Вправа 2. За значеннями відносної електронегативності розмістити хімічні елементи до груп металів або неметалів:

Хімічні елементи та їх електронегативність, χ_e (EH)	Метали	Неметали
Na(0,9); Cs(0,7); N(3,0); F(4,0); Mg(1,2); Cr(1,6); Mn(1,5); Se(2,4); S(2,5); Hg(1,9); Fe(1,8); P(2,1); I(2,5)		

Розмістити метали і неметали за порядком зростання їх активності та визначити межу поділу на метали та неметали за величиною електронегативності.

Вправа 3. Пояснити хімічні властивості елементів № 4, 13, 20, 30, 34, 48, виходячи із їх положення у періодичній таблиці.

Вправа 4. Складіть у відповідності з періодичною системою найбільш ймовірні формули сполук між а) натрієм і йодом, б) магнієм і хлором, в) магнієм і киснем, г) кальцієм і фтором, д) літієм і азотом, е) натрієм і сіркою, ж) воднем і сіркою.

Вправа 5. Використовуючи інформацію періодичної системи, передбачте найбільш ймовірні формули оксиду, хлориду, фториду та гідриду алюмінію.

Вправа 6. Складіть стехіометричні рівняння утворення сполук, що вказані у завданні до вправи 4, із складових елементів.

Тема лабораторної роботи 3. Електронна будова атома. Правила складання електронних формул елементів, визначення їх можливої валентності та ступенів окислення.

Методичні поради щодо виконання самостійної підготовки.

Що треба знати:

- 1) основні уявлення про будову атома;
- 2) поняття орбіти і орбіталі;
- 3) геометричні форми орбіталей s, p, d;
- 4) позначення квантових чисел – головного, побічного (орбітального), магнітного, спінового;
- 5) енергетичні рівні та підрівні атома;
- 6) поняття електронної формули атома;
- 7) послідовність заповнення електронами рівнів та підрівнів;
- 8) принцип Паулі, правило Хунда, правила Клечковського;
- 9) валентність атома та розміщення валентних електронів атома;
- 10) нормальний та збуджений стан атома;
- 11) ступінь окислення елемента.

Що треба вміти:

- 1) розрізняти «орбіталь» і «орбіту» і різницю між ними»;
- 2) за періодичною таблицею визначати число електронів на енергетичному рівні та орбіталях;
- 3) розраховувати максимально можливу кількість електронів на даному рівні, підрівні;
- 4) за графічним зображенням електронної формули атома визначати число його неспарених електронів у нормальному та збудженому станах;
- 5) визначати валентні можливості атомів;
- 6) розраховувати ступені окислення елементів в сполуках;

Про що треба мати уявлення:

- a) про еволюцію знань з будови атома та стан електрона в атомі;
- b) принцип мінімуму запасу енергії електрона та способи його врахування при складанні електронних формул атомів.

Атом – це хімічно неподільна електронейтральна частка речовини, що складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів.

Ядро - позитивно заряджена частина атома, в якій зосереджена його маса. Складові частинки ядра: протони (p) і нейтрони (n). Сума протонів і нейтронів кількісно рівна відносній атомній масі (A_r): $A_r = p^+ + n^0$

Величина заряду ядра атома дорівнює порядковому номеру елемента (Z) або кількості протонів.

Наприклад, розглянемо будову атома Na :

$$Z(Na) = 11; \quad Ar(Na) = 23; \quad {}_{11}^{23}Na$$

Позитивний заряд ядра атома – +11; Кількість електронів – 11.

В ядрі: $p^+ - 11$; $n^0 - 12$, $n^0 = (Ar - p^+)$.

Рух електронів навколо ядра характеризується енергією і будовою атомної орбіталі. Стан електрона описується значеннями 4 (чотирьох) квантових чисел (таблиця 1 і 2)

Таблиця 1. Назва та фізичний зміст квантових чисел

Назва	Символ	Що визначає	Можливі значення
Головне	n	Енергію орбіталі (енерг. рівень)	Цілі числа від 1 до ∞
Побічне (орбітальне)	l	Форму орбіталі (енерг. підрівень)	Цілі числа від 0 до $n-1$
Магнітне	m_l	Орієнтацію орбіталі у просторі	Від $-l$ до $+l$ ($m_l = 2l + 1$)
Спінове	m_s	Власний магнітний момент електрона	$+\frac{1}{2}$ і $-\frac{1}{2}$

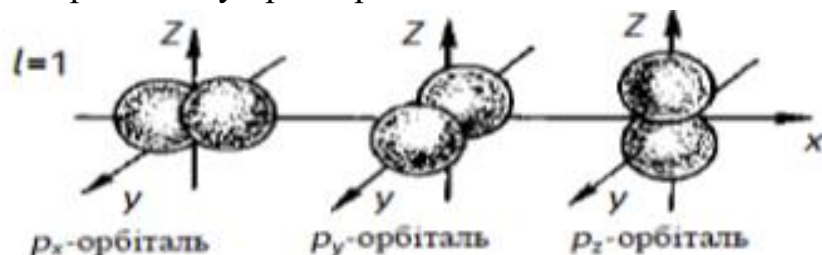
Таблиця 2. Схематичне позначення атомних орбіталей

l		m_l	К-сть орбіталей	Схематичне позначення
0	s	0	1	□
1	p	-1 0 +1	3	□ □ □
2	d	-2 -1 0 +1 +2	5	□ □ □ □ □
3	f	-3 -2 -1 0 +1 +2 +3	7	□ □ □ □ □ □ □

Наприклад. Розглянемо p-орбіталь:

$$l = 1, m_l = -1, 0, +1 \text{ або } m_l = 2l + 1 = 2 \cdot 1 + 1 = 3$$

p-орбіталь має 3 орієнтації у просторі:



Електронні формули. Принципи розподілу електронів в атомах.

Розподілення електронів в атомах за енергетичним рівнем і на різних підрівнях може бути записано у вигляді електронних формул.


Електронні формули складають відповідно:

- записують арабську цифру, що вказує на значення головного квантового числа (енергетичний рівень);
- за нею пишуть символ літери орбіталі, який визначає електронний підрівень;
- Над ним в правому верхньому кутку арабською цифрою вказують кількість електронів, що знаходяться на даному підрівні.

Наприклад. Розглянемо електронну формулу Нітрогену: ${}_{7}\text{N } 1s^2 2s^2 2p^3$.

У Нітрогену 7 електронів, з яких 2 знаходяться на першому енергетичному рівні на s-підрівні, а 5 інших знаходяться на другому енергетичному рівні на s- і p-підрівнях

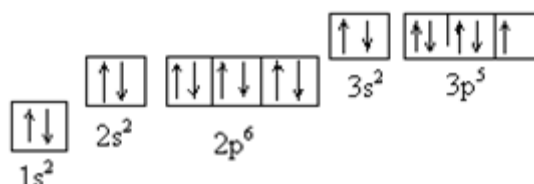
Таблиця 3. Основні правила складання електронних формул

Назва	Формулювання	Застосування
Принцип мінімуму енергії	Найстійкішому стану електронів в атомі відповідає мінімальна енергія	Електрон займає атомну орбіталь з найменшою енергією
Принцип Паулі	Атом не може мати двох електронів з однаковими значеннями всіх чотирьох квантових чисел	$N = 2n^2$ (число \bar{e} на рівні) Максимальне число \bar{e} на підрівнях: $s = 2$; $p = 6$; $d = 10$; $f = 14$ $m_e = 2(2l + 1)$
Правила Клечковського	1) Заповнення електронних орбіталей (енергетичні підрівні) відбувається у порядку зростання для них суми $(n + l)$ 2) При рівності значень суми $(n + l)$ заповнення орбіталей відбувається послідовно в напрямку зростання головного квантового числа	Вказує послідовність заповнення підрівнів Вказує послідовність заповнення рівнів
Правило Хунда	Сумарне спінове число електронів певного підрівня повинно бути максимальним	Вказує порядок заповнення рівноцінних атомних орбіталей вірно не вірно  

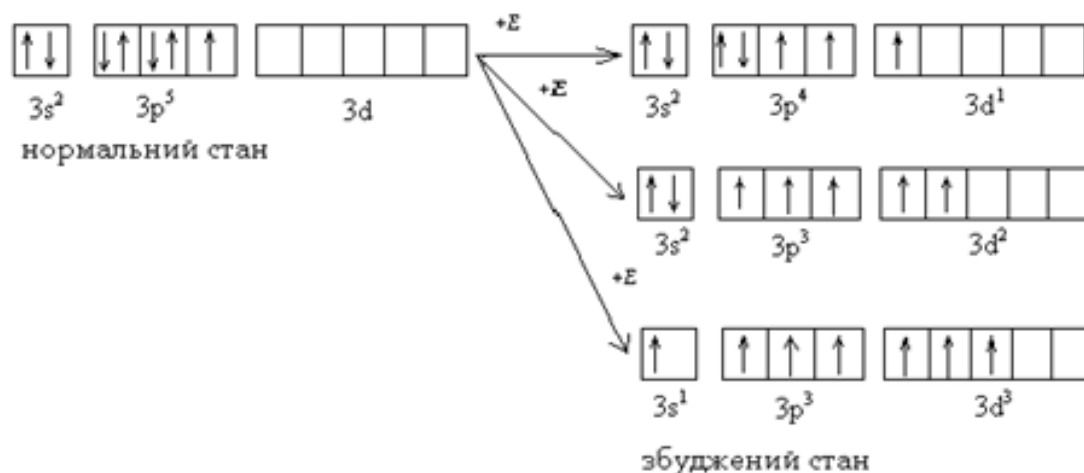
Наприклад. Для Сульфуру електронна формула - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$;
 для Мангану - $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$.

Поряд з електронними формулами часто користуються їх графічним зображенням розподілення електронів в атомі (особливо актуально для зовнішнього енергетичного рівня атома). При цьому орбіталі зображують у вигляді прямокутника, де можуть знаходитися неспарені електрони, або парні електрони з антипаралельними спінами. Для кожного атома можлива різна кількість електронних станів, які відрізняються за своєю енергією. Найбільш стійкий стан електронів в атомі відповідає мінімально можливому значенню їх енергії. Такий стан називають нормальним. Всі інші стани називають збудженими. В збуджений стан можуть переходити атоми, які мають вільні орбіталі і якщо їм надавати кванти енергії ззовні. При цьому можуть розпаровуватися валентні електрони.

Наприклад. ${}_{17}\text{Cl}$ $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ - повна електронна формула; $3s^2 3p^5$ - скорочена електронна формула зовнішнього валентного рівня атома.



Валентні електрони знаходяться на останньому третьому рівні, вони і можуть переходити на вільний d -підрівень при збудженні атома.



Валентні можливості атомів та їх можливі ступені окислення.

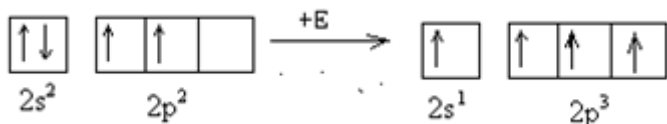
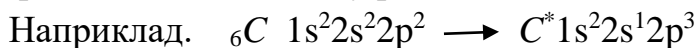
Термін «валентність» хімічного елемента – це його здатність до утворення певної кількості хімічних зв'язків у молекулі. Значення валентності атома

елемента чисельно рівне кількості неспарених електронів на зовнішньому енергетичному рівні (число ковалентних зв'язків, що утворює атом в молекулі).

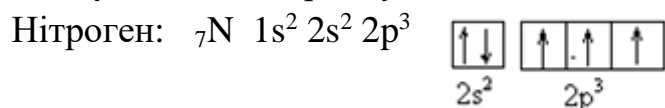
Таку характеристику валентних можливостей атома можна одержувати із аналізу розміщення електронів на зовнішньому енергетичному рівні.

Наприклад,

Характеристику валентних можливостей можна одержати із знаходження електронів на зовнішньому рівні.

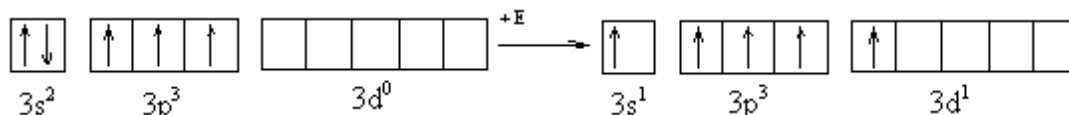
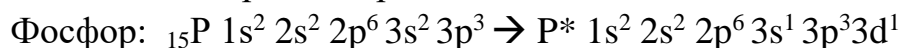


В нормальному стані атом Карбону має 2 неспарених електрона, в збудженому 4. Атом Карбону може мати валентність 2 і 4

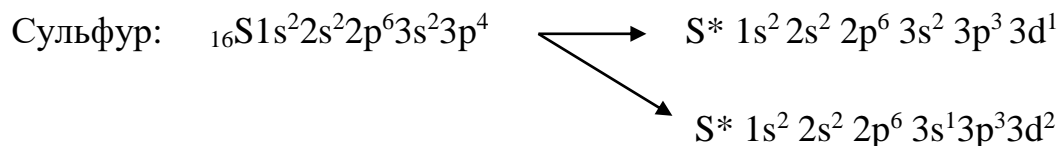


Перевести у збуджений стан атом Нітрогену не можна, бо у нього немає на зовнішньому енергетичному рівні вільних орбіталей, куди б міг перейти один із пари 2s-електронів.

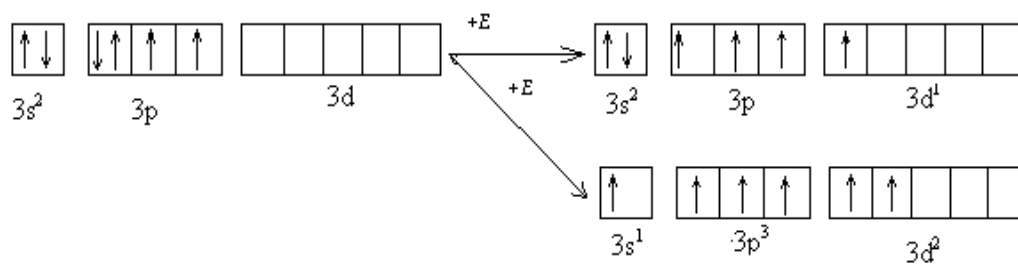
Тому нітроген виявляє валентність 3 по кількості неспарених електронів для утворення трьох ковалентних зв'язків. Однак максимально можливою для нього валентністю є 4, бо він може утворювати крім трьох ковалентних зв'язків ще один за донорно-акцепторним механізмом з використанням для цього неподіленої 2s² – пари електронів.



Фосфор може виявляти валентність 3 в основному стані і бути 5-валентним в збудженому стані, тому що один з 3s-електронів переходить на d-орбіталь.



З графічних формул видно, що у сульфурі можлива валентність 2, 4, 6.



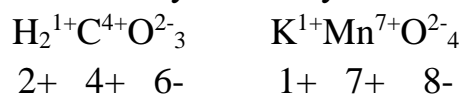
Одночасно з валентністю у хімії застосовується поняття ступеню окислення елемента.

Тупінь окислення – це умовний заряд атома, розрахований, виходячи з припущення, що молекула складається з йонів (побудована за рахунок йонних зв'язків).

Для визначення ступеня окислення треба мати на увазі:

- ✓ атоми Оксигену мають ступінь окислення 2- (за виключенням F_2O і пероксидів);
- ✓ атоми Гідрогену мають ступінь окислення 1+ (виключаючи гідриди);
- ✓ ступінь окислення металів в сполуках завжди має позитивне значення;
- ✓ ступінь окислення елемента, що має більшу електронегативність, завжди негативна по відношенню до іншого елемента.

Тому, враховуючи нейтральність молекул речовин, можна розраховувати ступінь окислення будь-якого елемента в молекулі:



Валентність і ступінь окислення – поняття різні. Ступінь окислення не відображує стан атома в молекулі і його не можна ототожнювати з валентністю елементів.

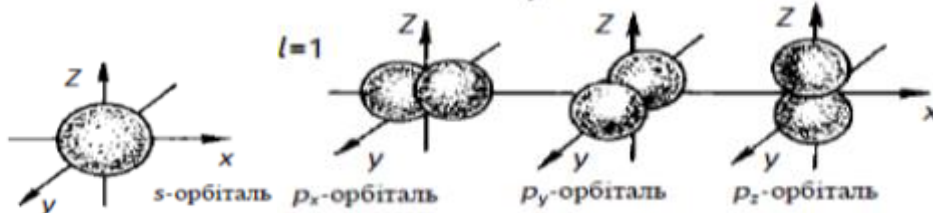
Наприклад, в молекулах H_2 і O_2 ступені окислення дорівнюють нулю, а валентність відповідно 1 і 2.

В деяких випадках валентність співпадає з абсолютною величиною ступеня окислення (див. Додаток 5).

Наприклад, в молекулі CaO валентність і кальцію, і оксигену 2, а ступінь окислення кальцію $2+$, а оксигену $2-$. В молекулі NH_3 валентність нітрогену 3, а ступінь окислення $3-$.

Питання для самоперевірки.

1. Яка частинка первинна – атом чи молекула ?
2. Електронна оболонка атома деякого елемента містить 42 електрони. Скільки протонів знаходиться в ядрі цього атома? Визначити порядковий номер елемента і його назву.
3. Скласти електронну формулу атома фосфору. Зобразити графічно розміщення електронів зовнішнього рівня у атомі фосфору.
4. Скласти електронні формули атома та йона стронцію.
5. Скільки електронних рівнів мають такі йони: S^{2-} , S^{4+} , S^{6+} ? Скласти електронні формули цих йонів.
6. Записати електронні формули атомів K, N, Mn. Вказати валентні електрони.
7. Скільки валентних електронів міститься в атомах елементів №14, 20, 32?
8. В якій послідовності відбувається заповнення підрівнів 5s, 4p, 4d?
9. Електронна формула атома $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$. Визначити період і групу періодичної системи, в яких знаходиться цей елемент.
10. Яка максимальна кількість електронів може бути в атомів у електронному шарі, що характеризується головним квантовим числом 4?
11. Скласти електронні формули і зобразити графічно збуджений і не збуджений стани атома Карбону.
12. Є шість ізотопів кальцію з масовими числами 40, 42, 43, 44, 46 і 48. Скільки протонів і нейтронів у ядрах цих ізотопів?
13. Поясніть фізичний зміст графічного зображення s- і p-орбіталей:



14. Яка основна відмінність p-орбіталей від d-орбіталей ?
15. Порівняйте електронну і електронно-структурну формули атома Нітрогену. Яку додаткову інформацію містить електронно-структурна формула у порівнянні з електронною ?
16. Записати електронні формули атомів Натрію, Карбону, Хлору.
17. Що таке валентність елемента в сполуці і чим вона відрізняється від ступеня окиснення?
18. Визначити ступені окиснення елементів у сполуках: H_2SO_4 , H_2S , HNO_2 , $Fe_2(SO_4)_3$, Na_2SnO_2 , $NH_4H_2PO_4$

Вправи і досліді до виконання лабораторної роботи 3

Вправа 1. Використовуючи правила Клечковського, розташувати орбіталі у порядку заповнення їх електронами:

3d,4s,2p,4p,3p,2s,3s,1s	
5s,4d,4s,4p,3d,3p	
4s,4d,5s,5p,4p,3d	
2s,3d,4s,2p,3s,3p	
2s,3d,4s,2p,3s,4p,5s,4d,2p,3p	

Вправа 2. За наведеною електронною формулою зовнішнього та передостаннього енергетичних рівнів визначити, атомам яких елементів вони відповідають:

Електронна формула	Елемент	Повна електронна формула	Кількість неспарених електронів		Валентність
			в основному стані	у збудженому стані	
...5s ² 5p ⁵					
...3s ² 3p ³					
...3d ¹⁰ 4s ²					
...3s ² 3p ²					
...3d ⁵ 4s ²					
...3d ⁷ 4s ²					

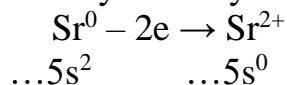
Вправа 3. Обґрунтувати вибір вірної відповідь до питання:

№ питання	Варіанти відповідей (вибрати та обґрунтувати)
Питання 1	За сучасними уявленнями <i>атом</i> - це
1)	Хімічно подільна електронейтральна частка речовини, що складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів
2)	Хімічно неподільна електронейтральна частка речовини, що складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів
3)	Хімічно подільна електронейтральна частка речовини, що складається з негативно зарядженого ядра і позитивно заряджених електронів
4)	Хімічно неподільна електронейтральна частка речовини, що складається з негативно зарядженого ядра і позитивно заряджених електронів
питання 2	Якими чотирма квантовими числами характеризується стан електрона в атомі ?
1)	n, β, h, m _s
2)	α, l, e, m _l
3)	n, l, m _l , m _s
4)	n, l, e, α

№ питання	Варіанти відповідей (вибрати та обґрунтувати)
питання 3	Скільки протонів міститься в ядрі атома калію ?
1)	20
2)	19
3)	39
4)	29
питання 4	Яка будова зовнішнього енергетичного рівня атома хлору ?
1)	$s^2 p^1$
2)	$s^2 p^3$
3)	$s^2 p^5$
4)	$s^2 p^2$
питання 5	Скільки електронів знаходиться на зовнішньому енергетичному рівні іону сульфуру S^{2-}
1)	6
2)	8
3)	2
4)	4
питання 6	Яку найнижчу ступінь окислення може виявляти нітроген в сполуках ?
1)	1-
2)	3-
3)	0
4)	2-
питання 7	Скільки неспарених електронів має атом фосфору в незбудженому стані ?
1)	3
2)	5
3)	1
4)	2
питання 8	Знайдіть електронні формули, що відповідають конфігураціям йонів:
1)	$^{16}S\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
2)	$^8O\ 1s^2 2s^2 2p^6$
3)	$^{14}Si\ 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
4)	$^6C\ 1s^2 2s^1 2p^3$

Дослід 1. Зміна електронної будови атомів металів при окисненні.

При окисненні атомів металів число електронів у їхній електронній оболонці зменшується і утворюються йони з позитивним зарядом. Наприклад:



У три пробірки (по 15-20 крапель) налейте розчину плюмбум нітрату $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. У першу пробірку опустіть шматочок заліза, у другу – цинк, у третю – магній. Через декілька хвилин огляньте поверхню металів, які опущено у розчин солі плюмбуму.

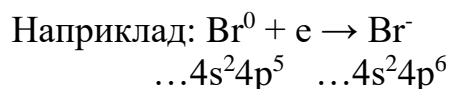
- 1) Складіть рівняння реакцій, які відбулися між залізом, магнієм і цинком з нітратом плюмбуму.
- 2) Результати внести у таблицю:

До реакції		Після реакції	
Хімічний знак атома або йона металу	Електронна формула атома або йона	Хімічний знак атома або йона металу	Електронна формула атома або йона
Fe Mg Zn	$\dots 3d^6 4s^2$		

- 3) Наведіть схему розподілу у квантових комірках електронів зовнішнього енергетичного рівня атомів: а) магнію; б) заліза; в) цинку. Якими значеннями квантових чисел (n, l, m) характеризується атомна орбіталь формуючого електрона в атомах: а) магнію; б) заліза; в) цинку.

Дослід 2. Зміна електронної будови атомів неметалів при відновленні.

При відновленні атомів неметалів число електронів в електронній оболонці зростає і утворюються йони з від'ємним зарядом.



Дослід проведіть під витяжкою! Виконувати лише за завданням викладача:

А. Налити у дві пробірки по 5-10 крапель розчинів калій броміду та калій йодиду. У кожену пробірку додати 3 краплі бензолу. Збовтати. Звернути увагу на колір бензольного шару. Додати у кожену пробірку по 5-10 крапель хлорної води (Cl_2). Енергійно збовтати суміш. Чи змінився при цьому колір бензольного шару? Скласти відповідні рівняння реакцій.

Б. До 4-6 крапель розчину натрій сульфіді додати 5 крапель хлорної води. Що спостерігається? Написати рівняння реакції.

Заповнити таблицю за результатами дослідів:

До реакції		Після реакції	
Хімічний знак атома або іона неметала	Електронна формула атома або іона	Хімічний знак атома або іона неметала	Електронна формула атома або іона
S ²⁻ Г Br ⁻ Cl ⁰	...3s ² 3p ⁶		

Наведіть схему розподілу у квантових комірках електронів, що відносяться до зовнішнього енергетичного рівня атомів: а) сульфуру; б) хлору; в) йоду; г) бромю. Якими значеннями квантових чисел (n, l, m) характеризується атомна орбіталь формуючого електрона в атомах: а) сульфуру; б) хлору; в) йоду; г) бромю? Знайдіть в періодичній системі елемент з електронною формулою ...4s²4p⁴. Якими значеннями квантових чисел (головного і орбітального) характеризуються зовнішні р-електрони в атомі цього елемента?

Тема лабораторної роботи 4. Якісна оцінка типів хімічного зв'язку та будови молекул кислот, основ, солей, оксидів

Методичні поради щодо виконання самостійної підготовки до лабораторної роботи.

Що треба знати:

- 1) правила складання електронних формул атомів;
- 2) визначення валентних електронів атома у нормальному і збудженому станах;
- 3) принцип Паулі, правило Хунда, правило Клечковського;
- 4) встановлення ступеню окислення елемента;
- 5) уявлення про природу хімічного зв'язку та основні умови для його утворення;
- 6) ковалентний зв'язок, та способи його утворення;
- 7) йонний зв'язок та його природа;
- 8) водневий зв'язок та його природа;
- 9) металічний зв'язок.

Що треба вміти:

- 1) визначати число неспарених електронів в нормальному та збудженому станах;
- 2) визначати максимальні валентні можливості атомів;
- 3) розраховувати ступені окислення елементів в сполуках;
- 4) визначати умови, за яких можлива реалізація обмінного та донорно-акцепторного механізмів утворення ковалентного зв'язку;

- 5) пояснювати причинність відміни полярного ковалентного зв'язку від неполярного;
- 6) пояснювати двоїстість природи водневого зв'язку;
- 7) визначати тип хімічного зв'язку, використовуючи довідкові дані про характеристики атомів, що його утворюють;
- 8) пов'язувати тип і характеристики хімічного зв'язку між атомами з хімічними властивостями сполук і їх поведінкою.

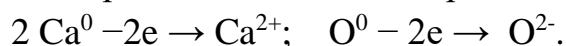
Хімічний зв'язок.

Хімічні елементи переважно входять до складу простих або складних речовин, де вони між собою сполучені хімічними зв'язками.

При утворенні хімічного зв'язку між атомами потенційна енергія молекули зменшується порівняно з енергією ізольованих атомів, з яких вона утворена за рахунок перерозподілу електронної густини. Хімічний зв'язок між атомами здійснюється за рахунок валентних електронів, але утворюється зв'язок по різному в залежності від хімічної природи елементів, їх здатності віддавати чи приєднувати електрони.

Відомі такі основні типи хімічних зв'язків, як йонний, ковалентний, ковалентний зв'язок за донорно-акцепторним механізмом (донорно-акцепторний), водневий, металічний.

Йонний зв'язок. Йонний зв'язок характерний для молекул, атоми яких мають велику різницю в значеннях електронегативності (ЕН), різниця між ними перевищує 1,7. Наприклад. Розглянемо утворення молекули CaO: $EN_{(Ca)} = 1,0$; $EN_{(O)} = 3,5$. Різниця в значеннях ЕН: $3,5 - 1,0 = 2,5 (> 1,7)$. Зв'язок відбувається за рахунок електростатичного притягання протилежно заряджених йонів. Атоми, які віддають електрони, перетворюються в позитивно заряджені йони, а атоми, які приєднують електрони – в негативно заряджені йони:

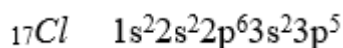


Однак сполук, що складаються з простих йонів небагато, і тому у більшості випадків можна говорити лише про переважний прояв йонного зв'язку, коли, наприклад, ступінь йонності перевищує 50%.

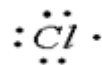
Ковалентний зв'язок поділяють на неполярний і полярний ковалентний зв'язок. Неполярний ковалентний зв'язок утворюють між собою атоми з однаковою електронегативністю: H_2 , Cl_2 , F_2 , O_2 , N_2 тощо.

Такий зв'язок формується за рахунок створення спільних електронних пар, що знаходяться на однаковій відстані від ядер кожного атома в молекулі. Тобто, він характеризується симетричним розподіленням електричних зарядів між атомами.

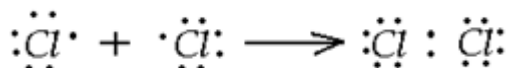
Прикладом може бути утворення молекули хлору із двох атомів. У атома хлору 7 електронів розміщені на зовнішньому енергетичному рівні:



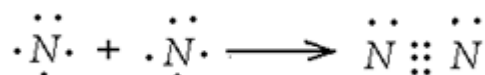
Один електрон при цьому неспарений:



При утворенні молекули неспарені електрони утворюють спільну електронну пару:



В молекулі Нітрогену три спільні електронні пари, тому що в кожному атомі є три неспарених електрона:



Полярний зв'язок характерний для молекул, атоми яких мають різні значення електронегативності, різниця між якими менша 1,7 (див. Додаток 4). У цьому випадку молекули вважають полярними, бо електричні заряди розподілені несиметрично і зв'язок виникає за рахунок спільних електронних хмар, зміщених в бік ядра атома з більшим значенням електронегативності.

Наприклад. Розглянемо молекулу HCl: $E_{\text{H}(\text{Cl})} = 3,0$; $E_{\text{H}(\text{H})} = 2,1$. Різниця EN складає $3,0 - 2,1 = 0,9$ ($< 1,7$). При утворенні молекули неспарений електрон атому гідрогену утворює спільну електронну пару з неспареним електроном атому хлору, зміщену до хлору.

Молекули, що побудовані за рахунок зміщення електронної густини від одного атома до іншого мають форму **електричного диполю** і кількісно можуть характеризуватися електричним дипольним моментом (μ), який дорівнює добутку позитивного заряду диполя (g^+) на довжину диполю (l), тобто відстані між центрами тяжіння позитивного та негативного зарядів:

$$\mu = g^+ \cdot l$$

Наприклад, для двохатомної молекули HF центр тяжіння позитивного заряду молекули співпадає з ядром атома H, а негативного заряду – з атомом F; довжина диполю дорівнює між'ядерній відстані атомів. Дипольний момент молекули та між'ядерну відстань у ній визначають експериментально. Знаючи ці величини, можна розрахувати значення *ефективних зарядів атомів*: $g = \mu : l$ Якщо молекули складаються з однакових атомів (H_2 , O_2), то їх ефективні заряди рівні нулю, а якщо з різних атомів – то відрізняються від нуля. Але при цьому вони завжди менші від прийнятих значень ступенів окиснення атомів у молекулах, бо останні є умовними (розрахунковими) показниками. Так, в HF

розрахункові заряди для фтору -1, для водню +1, а ефективні – відповідно -0,42 та +0,42.

Відношення ефективного заряду атома у молекулі ($Z_{\text{еф}}$) до розрахункового ($Z_{\text{роз}}$) вказує на ступінь йонності зв'язку (i):

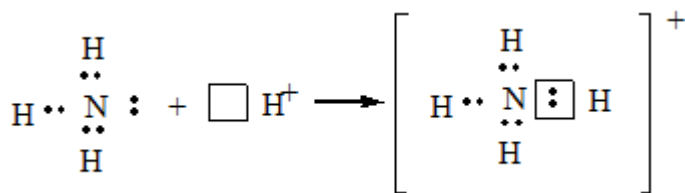
$$i = \frac{Z_{\text{еф}}}{Z_{\text{роз}}} \cdot 100, \quad \%$$

Наприклад, ступінь йонності зв'язку у різних сполуках:

Сполуки	CH ₄	NH ₃	KMnO ₄	H ₂ O	HF	KClO ₃	LiF
$Z_{\text{еф}}$ катіону	+0,065	+0,27	+0,30	+0,33	+0,42	+0,70	+0,84
i	6,5	27	30	33	42	70	84

Донорно-акцепторний механізм ковалентного зв'язку (координаційний зв'язок). Донорно-акцепторний зв'язок утворюється між різними сполуками, коли в одній є атом, який має невикористані пари валентних електронів (донор), а в другій – йон або атом, який має вільні орбіталі (акцептор). Донор віддає пари електронів на вільні орбіталі надає акцептор.

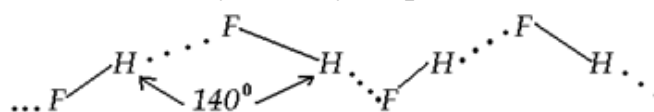
Наприклад. Розглянемо утворення йона NH₄⁺: NH₃ + H⁺ → NH₄⁺. Нітроген в молекулі аміаку має вільну електронну пару і є донором, а йон гідрогену має вільну 1s орбіталь, тому виконує роль акцептора :



Такий механізм зв'язку у координаційних (комплексних) сполуках, де в ролі донорів пари електронів є ліганди (молекули або аніони), а в акцепторів – атоми або йони-комплексоутворювачі.

Водневий зв'язок. Водневий зв'язок – міжмолекулярний. Він характерний для молекул, у склад яких входить гідроген, сполучений з елементом, який має велику ЕН (F, O, N тощо). В таких молекулах спільна електронна пара сильно зміщена до елемента з великим значенням ЕН, цей елемент стає частково негативно заряджений, а гідроген практично перетворюється в протон. Протон однієї молекули електростатично притягується до елемента з великою ЕН іншої молекули, що призводить до утворення водневого зв'язку.

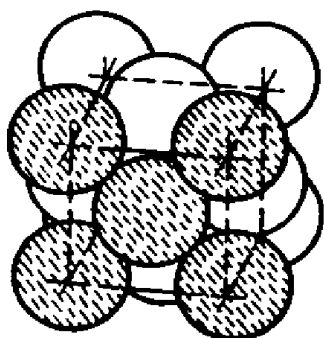
Наприклад. Розглянемо водневий зв'язок між молекулами HF. Фтористий водень у рідкому і газоподібному стані утворює стійкі полімерні ланцюжки:



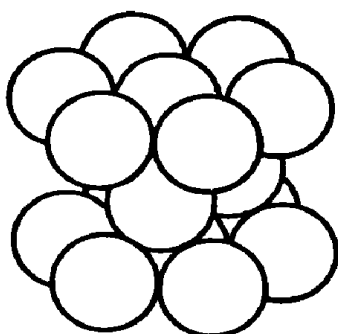
Механізм утворення водневого зв'язку можна розглядати як донорно-акцепторний. В ролі донора виступає елемент з великою ЕН, в ролі акцептора – протон (ядро атома гідрогену). Водневий зв'язок тим сильніший, чим більша електронегативність донорного атома і чим менші його розміри.

Металічний зв'язок. Металічний зв'язок – багатоцентровий зв'язок, характерний для металів, їх сплавів. Атоми металів містять на зовнішньому рівні від 1 до 3 електронів, тому і мають багато вакантних електронних орбіталей. Валентні електрони досить вільні у відокремленні від окремих атомів металів (мала електронегативність і спорідненість з електроном) і стають спільними для всього кристалу. Так утворюються позитивні йони металу та «електронний газ» – сукупність рухливих електронів. У кристалі металу спільні електрони зв'язують багато його йонів.

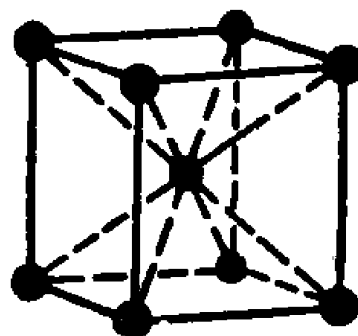
Металічний зв'язок розглядається в розрізі особливостей електронної структури атомів металів і специфіки взаємодії їх у кристалі. Метали і їх сплави кристалізуються у формі металічних решіток. Структурною одиницею металічних решіток є атом. Вузли у металічній решітці зайняті позитивними йонами металів (атомними скелетами металів). Всі метали, за незначним виключенням, кристалізуються у одному із трьох типів решіток: кубічна гранецентрована (а), гексагональна (б) та кубічна об'ємноцентрована (в):



а



б



в

У кубічній об'ємноцентрованій решітці кожен атом металу оточений вісьмома рівноцінними йому атомами (лужні метали, а також V, Cr, W), а у інших двох типів решітки – дванадцятьма (Mg, Be, Cd, Zn, Cu, Ag, Au, Al, Ni та ін.). Таким чином, кожен із атомів може утворювати із своїми безпосередніми сусідами 8 або 12 зв'язків, маючи для цього невелику кількість валентних електронів (від 1 до 4).

Надзвичайно висока електропровідність металів вказує на значну рухливість «вільних», валентних електронів у просторовій металічній структурі (металічній решітці). Вираз «вільні» електрони слід розуміти як їх здатність

легко переміщуватись по металу, але вони не вільні від взаємодії і знаходяться у полі дії позитивних іонів металу, що утворюють його кристалічну решітку. Такі електрони ніби відіграють роль кооперованих (спільних) електронів. В цих умовах виникає велике число багатоцентрових орбіталей з малим числом електронів на них. Ці орбіталі охоплюють значне число атомів, вони делокалізовані. За аналогією з молекулами газоподібних речовин, що здійснюють хаотичні рухи, вільні, рухливі електрони розглядаються як *електронний газ* (газ Фермі) в металі. Концентрація вільних електронів у електронному газі металів складає 10^{22} - 10^{23} електронів в 1 см^3 .

Стійкість металічної решітки забезпечується наявністю електростатичного притягання між позитивно зарядженими атомними скелетами та негативно зарядженими рухливими електронами. При цьому зв'язуючі кулоновські сили діють на всі сусідні атомні скелети рівномірно і тому вони слабкіші, ніж сили спрямованого хімічного зв'язування у атомних кристалічних решітках. Внаслідок цього більшість металічних простих речовин, на відміну від алмазоподібних речовин, мають відносно низькі температури плавлення ($t_{\text{пл}}$):

	Cs	Na	Sn	Pb	Al	Ba	Ag	Cu	Fe
$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	29	98	232	328	660	727	962	985	1539.

Специфічним проявом наявності металічного зв'язку є висока електропровідність, теплопровідність, металічний блиск, пластичність металів. Електрони електронного газу дуже легко переміщуються у металі під дією різниці потенціалів. Високу теплопровідність металів зумовлено здатністю електронів переносити кінетичну енергію. Металічний блиск є наслідком здатності електронного газу відбивати світлові хвилі. Пластичність металів зумовлено надзвичайною легкістю зміни багатоцентрових зв'язків.

Питання для самоперевірки

1. Визначити ступені окислення елементів у сполуках: H_2SO_3 , H_2S , HNO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2ZnO_2 , $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
2. Що таке спорідненість атома з електроном?
3. Як змінюється величина відносної електронегативності атома у елементів в межах періодів та груп?
4. Перелічіть умови, які необхідні для реалізації ковалентного зв'язку за донорно-акцепторним механізмом.
5. Як розуміти терміни насиченість та поляризованість зв'язку ?
6. Чи існує 100% ковалентний зв'язок? Дайте пояснення.
8. Яка природа водневого зв'язку?

9. В яких випадках утворюються речовини з іонним, ковалентним неполярним і ковалентним полярним зв'язками?
10. Визначити ступінь окислення елементів у таких сполуках: P_2O_5 ; $Al_2(SO_4)_3$; $H_4P_2O_7$; $LiHSO_3$; $Mg(HCO_3)_2$; $Cu_2(OH)_2CO_3$.
11. За електронними формулами атомів двох елементів $1s^22s^1$ і $1s^22s^22p^5$ визначити, який тип хімічного зв'язку між ними найбільш ймовірний.
12. Проаналізуйте характеристики зв'язків у молекулах Cl_2 і O_2 .
13. Напишіть формули іонних сполук, які містять такі пари іонів:
а) Mg^{2+} і N^{3-} ; б) Al^{3+} і F^- ; в) Al^{3+} і S^{2-} ; г) Fe^{2+} і O^{2-} ; д) Fe^{3+} і O^{2-} ; е) Co^{3+} і SO_4^{2-}
15. У чому суть «теорії октету» у вченні про хімічні зв'язки?
16. Чому в утворенні хімічних зв'язків приймають участь лише електрони валентних енергетичних підрівнів?
17. Чи може хімічний зв'язок між атомами здійснюватись за допомогою: а) одного електрону; б) двох електронів різних атомів; в) двох електронів одного із атомів?
18. Чим повинні володіти атоми для встановлення між ними хімічного зв'язку за ковалентним механізмом?
20. Чим визначається валентність елементу у конкретній сполуці ?
21. Чим обмежується число хімічних зв'язків, що утворює атом якого-небудь елемента, у його сполуках?
22. Що є мірою полярності хімічного зв'язку?
23. Що таке електронегативність елемента?
24. Як змінюється електронегативність елементів, розміщених в періодичній системі, при переході від початку до кінця періоду і від верху до низу групи?
25. Серед наведених формул виберіть ті, що відповідають речовинам з іонним, ковалентним полярним і ковалентним неполярним зв'язками: HF ; SO_3 ; CaO ; Li_3N ; Cl_2 ; NCl_3 ; CO_2 ; NH_3 ; Fe_2O_3 ; NaN ; $MgCl_2$.
26. На прикладі реакції $H_2 + Cl_2 = 2HCl$ покажіть, що валентність елементів зберігається постійною, а змінюється ступінь окислення.
27. Що називається хімічним зв'язком? Що є рушійною силою його утворення?
28. Що є основою розподілу хімічного зв'язку на певні типи?
29. Які властивості притаманні сполукам з ковалентними зв'язками?
30. Охарактеризуйте металічний зв'язок. Які ознаки металічного зв'язку наближують його до іонного, а які – до ковалентного зв'язку?
31. Охарактеризуйте поняття: диполь, довжина диполя, дипольний момент.

Вправи і досліди до виконання лабораторної роботи 4

Вправа 1. Обґрунтувати вибір вірної відповідь до питання:

№ питання	Варіанти відповідей (вибрати та обґрунтувати)
питання 1	<i>Яка будова зовнішнього енергетичного рівня атома йоду ?</i>
1)	$s^2 p^1$
2)	$s^2 p^3$
3)	$s^2 p^5$
4)	$s^2 p^2$
питання 2	<i>Скільки електронів знаходиться на зовнішньому енергетичному рівні іону оксигену O^{2-}</i>
1)	6
2)	8
3)	2
4)	4
питання 3	<i>Яку найнижчу ступінь окислення може виявляти фосфор в сполуках ?</i>
1)	1-
2)	3-
3)	0
4)	2-
питання 4	<i>Скільки неспарених електронів має атом нітрогену в незбудженому стані ?</i>
1)	3
2)	5
3)	1
4)	2
питання 5	<i>Хімічний зв'язок між атомами виникає, якщо:</i>
1)	відбувається розпаровування валентних електронів
2)	збільшується енергія системи
3)	зменшується енергія системи
4)	утворюється декілька спільних електронних пар
питання 6	<i>Йонний зв'язок реалізується тоді, коли:</i>
1)	між атомами утворюється хоч одна спільна електронна пара
2)	між атомами з різко відмінними електронегативностями відбувається передача валентних електронів і виникає електростатичне тяжіння
3)	атоми мають однакову електронегативність
4)	електронна густина між атомами не зміщується від одного атома до іншого

№ питання	Варіанти відповідей (вибрати та обґрунтувати)
питання 7	Скільки електронів беруть участь в утворенні зв'язків у молекулі Cl_2O_7 ?
1)	14
2)	7
3)	28
4)	56
питання 8	Який тип хімічного зв'язку утворюється у сполуці B_2O_3 ?
1)	йонний
2)	ковалентний полярний
3)	водневий
4)	донорно-акцепторний механізм ковалентного зв'язку
питання 9	У якій сполуці зв'язок елемент - хлор має йонну природу: CCl_4 , Cl_2O , $MgCl_2$, HCl ?
1)	CCl_4
2)	Cl_2O
3)	$MgCl_2$
4)	HCl
питання 10	В молекулі HF розрахункові заряди для фтору -1 , для гідрогену $+1$, а ефективні – відповідно $-0,42$ та $+0,42$. Розрахувати ступінь йонності зв'язку $H-F$ в процентах.
1)	0,42
2)	4,2
3)	42
4)	84
питання 11	В молекулі NH_3 значення електронегативності для нітрогену $3,0$ і для гідрогену $2,1$. Розрахувати ступінь йонності зв'язку $N-H$ в процентах.
1)	13,8
2)	26,5
3)	40,2
4)	53,0
питання 12	Знайдіть електронні формули, що відповідають конфігураціям іонів:
1)	$^{16}S\ 1s^22s^22p^63s^23p^4$
2)	$^8O\ 1s^22s^22p^6$
3)	$^{14}Si\ 1s^22s^22p^63s^23p^2$
4)	$^6C\ 1s^22s^12p^3$

Дослід 1. Оцінка типу хімічного зв'язку атомів гідрогену в молекулах.

В пробірку відміряти 8-10 крапель хлоридної кислоти і додати дрібку металічного цинку. Що спостерігається?

Написати рівняння реакції і зробити розрахунки, що підтверджують зміну типу хімічного зв'язку атомів гідрогену в молекулах до і після реакції .

Скласти структурно-графічні формули сполук гідрогену.

Заповнити таблицю за результатами дослідіду:

До реакції		Після реакції	
Хімічна формула сполуки гідрогену	Степінь іонності зв'язку гідрогену у сполуці	Хімічна формула сполуки гідрогену	Степінь іонності зв'язку гідрогену у сполуці

Дослід 2. Оцінка типу хімічного зв'язку атомів оксигену в молекулах.

В пробірку відміряти 5-6 крапель розчину купрум(II) сульфату і додати по краплям розчин натрію гідроксиду. Що спостерігається?

Написати рівняння реакції і скласти структурно-графічні формули сполук, що містять атоми оксигену.

Виконати розрахунки степеня йонності зв'язків атома оксигену у молекулах сполук до і після реакції.

Заповнити таблицю за результатами дослідіду:

До реакції		Після реакції	
Хімічні зв'язки атомів оксигену у сполуках	Степінь йонності зв'язку оксигену у сполуці	Хімічні зв'язки атомів оксигену у сполуках	Степінь йонності зв'язку оксигену у сполуці
Cu—O S—O Na—O O—H		Cu—O O—H Na—O S—O	

**Тема лабораторної роботи 5.1 Розчини та їх характеристика.
Вивчення правил складання рівнянь у розчинах
електролітів.**

Методичні поради щодо виконання самостійної теоретичної підготовки до лабораторної роботи.

Що треба знати:

1. Які системи називаються розчинами?
2. В чому полягає відмінність розчинів від хімічних сполук ?
3. Від яких факторів залежить розчинність?
4. Які можливі теплові ефекти при розчиненні ?
5. Способи вираження концентрації розчинів.
6. Як визначають еквіваленти кислот, основ, солей ?
7. В чому полягає механізм електролітичної дисоціації ?
8. Основні положення теорії електролітичної дисоціації.
9. Що таке ступінь електролітичної дисоціації ?
10. Від яких факторів залежить ступінь дисоціації ?
11. Які електроліти відносяться до сильних та слабких ?
12. Направленість реакцій в розчинах електролітів.
13. Що таке константа дисоціації ?

Що треба вміти:

1. Робити розрахунки кількості розчиненої речовини (наважки) і кількості розчинника при приготуванні розчинів різної концентрації.
2. Складати рівняння дисоціації кислот, основ та солей.
3. Писати повні та скорочені йонні рівняння.

Про що треба мати уявлення:

1. Водні розчини та їх значення в житті рослин і тварин.
2. Гідратна теорія розчинів Д.І. Менделєєва. Сольвати, гідрати, кристалогідрати.
3. Явища гідратації йонів.
4. Добуток розчинності малорозчинних речовин.

Розчини та їх характеристика.

Розчин - це однорідна (гомогенна) система, що складається з двох або більше компонентів (складових частин) і продуктів їх взаємодії.

Наприклад, розчин гідроксиду натрію складається з розчинника - води, розчиненої речовини - гідроксиду натрію та продуктів їх взаємодії - гідратованих йонів Na^+ і OH^- .

Компонент, що міститься в більшій кількості, а також при утворенні розчину не змінює свого агрегатного стану, називається *розчинником*.

Відповідно до агрегатного стану розчини бувають: газоподібні, рідкі і тверді.

Прикладами газоподібних розчинів є суміші газів у повітрі; рідких - розчини кислот, солей, етанолу у воді, твердих - скло, сплав срібла і золота.

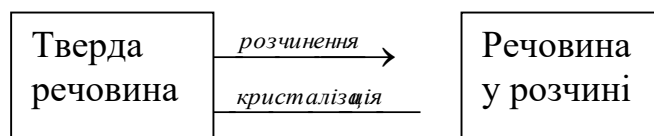
Розчинність речовин. Процес переходу речовини, яку розчиняють, в товщу розчинника називається *розчиненням*.

За розчинністю у воді тверді речовини умовно поділяються на три групи: 1) добре розчинні; 2) мало розчинні; 3) практично нерозчинні. Якщо в 100 г H_2O при нормальній температурі розчиняються 0,01 - 1 г речовини, то вона вважається малорозчинною. А якщо при тих же умовах в розчин переходить менш ніж 0,01 г речовини, то її відносять до практично нерозчинних. Відповідно для добре розчинних речовин розчинність може складати від 1 г і до десятків грамів у 100 г H_2O .

Слід зазначити, що абсолютно нерозчинних речовин у природі не існує.

Перехід речовини у розчин супроводжується поступовим збільшенням його концентрації. Але одночасно має місце і зворотній процес – виділення речовини із розчину (кристалізація).

Спочатку переважає процес розчинення, але з часом швидкості цих процесів стають однаковими і настає динамічна рівновага:



При цьому концентрація речовини, що розчиняється, залишається незмінною. Розчин, в якому досягається така рівновага, називається *насиченим*.

Розчин, у якому речовина більше не розчиняється при даній температурі, називається *насиченим*.

Розчин, у якому речовина ще може розчинитися за даної температури, називається *ненасиченим*.

У насиченому розчині за даної температури міститься максимально можлива кількість розчиненої речовини.

У ненасиченому розчині міститься менше речовини, ніж у насиченому, а у пересиченому розчині – більше, ніж у насиченому.

Пересичені розчини нестійкі.

Кількісно розчинність виражається концентрацією насиченого розчину.

Залежність розчинності речовин від їх природи, температури та тиску.

Речовини йонної природи, або речовини, молекули яких є полярними (солі, луги, кислоти), добре розчиняються у полярних розчинниках (у воді).

Речовини молекулярної неполярної будови (I_2) погано розчиняються у воді (див. Додаток б).

На розчинність речовин впливає температура. З підвищенням температури розчинність більшості твердих речовин збільшується.

Розчинність твердих речовин практично не залежить від тиску.

Взаємна розчинність рідин з підвищенням температури збільшується доти, поки не буде досягнута температура, при якій обидві рідини змішуються в будь-яких співвідношеннях.

Розчинність газів зменшується з підвищенням температури. На розчинність газів найсильніше впливає тиск - при збільшенні тиску розчинність газів збільшується.

Теплові явища при розчиненні.

Розчинення речовин супроводжується виділенням або поглинанням теплоти. Так, при розчиненні у воді калій гідроксиду відбувається виділення теплоти (розчин розігрівається), а при розчиненні амоній нітрату спостерігається поглинання теплоти (розчин охолоджується). Виділення теплоти – це екзотермічний процес ($\Delta H < 0$), поглинання теплоти – це ендотермічний процес ($\Delta H > 0$).

Теплота розчинення ΔH – це кількість теплоти, що виділяється або поглинається під час розчинення 1 моля речовини.

Під час розчинення утворюються нестійкі сполуки розчиненої речовини з розчинником - *сольвати* (якщо розчинником є вода – *гідрати*).

Процес розчинення речовини можна розглядати як сукупність таких процесів: 1) руйнування структури розчиненої речовини – відбувається руйнування зв'язків між йонами, атомами або молекулами; 2) взаємодія частинок розчиненої речовини з розчинником – сольватація (гідратація); 3) рівномірний розподіл сольватованих частинок у всьому об'ємі розчинника – дифузія.

Перший процес – руйнування структури речовини – відбувається з поглинанням теплоти – негативний тепловий ефект. Другий процес – утворення зв'язків супроводжується виділенням теплоти - позитивний тепловий ефект.

Загальний тепловий ефект процесу розчинення речовини залежить від співвідношення теплових ефектів першого і другого процесів. Відповідно до

цього процес розчинення речовини може бути *екзотермічним* або *ендотермічним*.

Способи вираження складу розчинів.

Склад будь-якого розчину може бути виражений як якісно, так і кількісно. При якісній оцінці розчинів використовують такі поняття, як розбавлений та концентрований розчини.

Розчин з відносно низьким вмістом розчиненої речовини називають *розбавленим*, а розчин з відносно великим вмістом розчиненої речовини – *концентрованим*.

Для більш точної кількісної оцінки розчинів використовують інші поняття: масова частка розчиненої речовини, процентна концентрація, молярна концентрація, нормальна концентрація, титр розчину (*див. Додаток 7*).

Масова частка розчиненої речовини (ω) – це фізична величина, що дорівнює відношенню маси розчиненої речовини до маси всього розчину:

$$\omega = \frac{m_{\text{реч(маса розчиненої речовини)}}}{m_{\text{розч(маса розчину)}}$$

Масову частку розчиненої речовини ω виражають в частках одиниці або у відсотках.

Наприклад, масова частка розчиненої речовини – нітрату калію у воді дорівнює 0,05 або 5%. Це означає, що в розчині нітрату калію масою 100 г міститься 5 г нітрату калію і 95 г води.

Процентна (масова) концентрація, (%) виражається числом грамів розчиненої речовини, що міститься в 100 г розчину:

$$C = \frac{m_{\text{речовини}}}{m_{\text{розчину}}} \cdot 100$$

Процентну концентрацію розчину іноді виражають через питому масу (густину), тобто масу 1 мл розчину. Таке вираження концентрації розчину базується на тому, що із зміною концентрації розчину змінюється його питома маса. Для приблизного, але швидкого визначення питомої маси розчинів використовують ареометр, який являє собою скляний поплавок з дробом і вузькою шийкою, у верхній частині якої нанесена шкала з поділками, що відповідають величинам питомої маси. В залежності від питомої маси розчину ареометр занурюється на різну глибину. Для цього в сухий циліндр об'ємом 250-300 мл наливають розчин, опускають ареометр так, щоб він не торкався стінок циліндра. Та поділка шкали, до якої опустився ареометр, показує питому

масу розчину. Відлік ведуть по нижньому краю меніска. За питомою масою можна визначити концентрацію розчину, користуючись спеціальними таблицями, в яких проти питомої маси кислот, лугів знаходять відповідну процентну концентрацію (див. Додаток 8).

Розрахунки з використанням густини базуються на співвідношенні:

$$\rho = \frac{m}{V}, \text{ де } \rho - \text{ густина, г/мл; } m - \text{ маса розчину, г; } V - \text{ об'єм розчину, мл.}$$

Молярна концентрація або *молярність* (M) виражається числом молів розчиненої речовини, що міститься в 1 л розчину (моль/л).

Розчин, в 1 л якого міститься 1 моль розчиненої речовини, називається молярним – 1М; 0,1М – децимолярний; 0,01М – сантимольярний. Наприклад, 1М КОН – одномолярний розчин калій гідроксиду; 1 л такого розчину містить 1 моль речовини (КОН), або $1 \text{ М} \cdot 56 \text{ г/моль} = 56 \text{ г КОН}$. Щоб приготувати 1М розчин гідроксиду калія, треба зважити 56 г КОН, перенести в мірну колбу на 1л, додати дистильованої води, розчинити наважку і потім об'єм розчину довести до мітки.

Нормальна концентрація N, н. (нормальна або молярна концентрація еквівалента) визначається числом грам-еквівалентів (моль-еквівалентів) розчиненої речовини, що міститься в 1 л розчину.

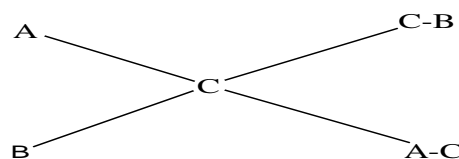
Грам-еквівалент речовини чисельно дорівнює її еквіваленту і вимірюється в грамах.

1N – однонормальний розчин, в 1л якого міститься 1 еквівалент розчиненої речовини.

Титр, T – кількість грамів розчиненої речовини, що міститься в 1 мл розчину (г/мл).

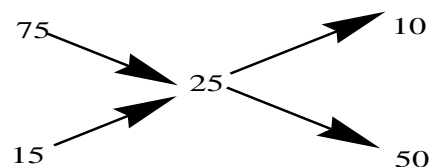
На практиці необхідно вміти готувати розчини заданої концентрації шляхом змішування розчинів різної концентрації. В цьому випадку можна скористатися *діагональною схемою розрахунків (правило хреста або конверт Пірсона)*, суть якої полягає в наступному: в лівому верхньому куту умовного прямокутника пишуть концентрацію більш концентрованого вихідного розчину (A), а в лівому нижньому куту – менш концентрованого (B).

В центрі умовного прямокутника записується концентрація розчину, яку потрібно одержати (C). Потім віднімають по діагоналі від більшого числа менше. Відповідь одержують у вигляді чисел на протилежних кінцях діагоналей.



Приклад 1. Необхідно приготувати 25% розчин сірчаної кислоти шляхом змішування 75% і 15% розчинів. В яких вагових співвідношеннях потрібно змішати ці розчини?

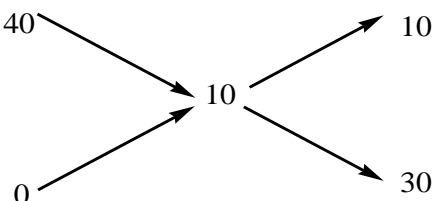
Для одержання 25% розчину сірчаної кислоти потрібно змішати 10 вагових частин 75% розчину з 50 ваговими частинами 15% розчину.



Приклад 2. Розведення водою розчину певної концентрації.

Треба приготувати 10% розчин з 40% розчину.

Для цього потрібно взяти 10 вагових частин вихідного розчину і додати 30 вагових частин води.



Приклади розв'язування типових задач

1. Розрахувати масу хлориду калію та об'єм води, які треба взяти для приготування 5%-ного розчину хлориду калію масою 350 г.

Розв'язок:

1) Обчислюємо масу хлориду калію, необхідного для приготування розчину: $m(KCl) = \frac{m_{розч} \cdot \omega(KCl)}{100}$, де $m_{розч}$ - маса розчину, $\omega(KCl)$ - масова частка КСІ.

$$m(KCl) = \frac{350 \cdot 5}{100} = 17,5 \text{ г}$$

Обчислюємо масу води, необхідної для приготування розчину:

$m(H_2O) = m_{розч} - m(KCl)$; Отже $m(H_2O) = 350 - 17,5 = 332,5 \text{ г}$.

2. В 270 г води розчинили 30 г солі. Визначити масову частку розчиненої речовини (%) в розчині.

Розв'язок: $m_{розчину} = 270 \text{ г} + 30 \text{ г} = 300 \text{ г}$.

$$\omega = \frac{m_{реч}}{m_{розч}} \cdot 100\% = \frac{30}{300} \cdot 100 = 10\%$$

3. 1200 г розчину з масовою часткою натрій хлориду 20% упарили до 800 г. Визначити масову частку NaCl в одержаному розчині.

Розв'язок: $m_{солі} = m_{розчину} \cdot \omega_1$; $m_{солі} = 1200 \text{ г} \cdot 0,2 = 240 \text{ г}$.

При випарюванні розчину була видалена частина води, а кількість солі залишалась та сама. Отже:

$$\omega_2 = \frac{m_{солі}}{m_{розчину 2}} \cdot 100\% = \frac{240}{800} \cdot 100\% = 30\%$$

4. До 50 мл розчину H_2SO_4 з масовою часткою 96% та густиною 1,84 г/мл додали 250 мл води. Визначити масову частку (%) сульфатної кислоти в розчині після розведення.

Розв'язок:

Визначимо масу вихідного розчину: $m_{\text{розчину1}} = 50 \text{ мл} \cdot 1,84 \text{ г/мл} = 92 \text{ г}$.

Визначимо вміст кислоти в цьому розчині: $m(H_2SO_4) = m_{\text{розчину1}} \cdot \omega_1$;

$m(H_2SO_4) = 92 \cdot 0,96 = 88,32 \text{ г } H_2SO_4$.

Маса води складає: $m(H_2O) = 250 \text{ мл} \cdot 1 \text{ г/мл} = 250 \text{ г}$.

Маса розчину після розведення: $m_{\text{(розчину2)}} = m(H_2O) + m(H_2SO_4)$;

$m_{\text{(розчину2)}} = 250 \text{ г} + 92 \text{ г} = 342 \text{ г}$.

Масова частка сульфатної кислоти в розчині після розведення:

$$\omega_2 = \frac{m(H_2SO_4)}{m_{\text{розчину2}}} \cdot 100\% = \frac{88,32}{342} \cdot 100\% = 25,82\%$$

5. У 135,6 г води розчинили 64,4 г глауберової солі $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$. Визначити масову частку (%) безводної солі в розчині.

Розв'язок: $m_{\text{розчину}} = m(H_2O) + m(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O)$;

$m_{\text{розчину}} = 135,6 + 64,4 = 200 \text{ г}$.

Знаходимо масу безводного натрій сульфату в кристалогідраті:

в 1 молі $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ міститься 1 моль Na_2SO_4 .

$Mr(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O) = 322 \text{ г/моль}$,

$Mr Na_2SO_4 = 142 \text{ г/моль}$;

$m(Na_2SO_4 \cdot 10H_2O) = 1 \text{ моль} \cdot 322 \text{ г/моль} = 322 \text{ г}$,

$m(Na_2SO_4) = 1 \text{ моль} \cdot 142 \text{ г/моль} = 142 \text{ г}$.

Виходячи з цих, даних складаємо пропорцію:

в 322 г $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ міститься 142 г Na_2SO_4

в 64,4 г - X г Na_2SO_4

$$x = \frac{142 \cdot 64,4}{322} = 28,4 \text{ г}$$

Масова частка безводної солі в розчині:

$$\omega_2 = \frac{m(Na_2SO_4)}{m_{\text{розчину2}}} \cdot 100\% = \frac{28,4}{200} \cdot 100\% = 14,2\%$$

6. Визначити концентрацію (в моль/л) розчину, в 50 мл якого міститься 5,6 г калій гідроксиду.

Розв'язок: $M = \frac{v(KOH)}{V_{\text{розч}}}$, де $v(KOH) = m / Mr$; $Mr(KOH) = 56 \text{ г/моль}$.

$v(KOH) = \frac{5,6}{56} = 0,1 \text{ моль}$; $V_{\text{розчину}} = 50 \text{ мл} = 0,05 \text{ л}$;

$$M = \frac{0,1 \text{ моль}}{0,05 \text{ л}} = 2 \text{ моль/л}$$

7. Визначити молярну концентрацію розчину, одержаного при розчиненні 42,6 г натрій сульфату у 300 г води, якщо густина одержаного розчину дорівнює 1,12 г/мл.

Розв'язок: Визначаємо масу одержаного розчину:

$$m_{\text{розчину}} = m(\text{Na}_2\text{SO}_4) + m(\text{H}_2\text{O}); m_{\text{розчину}} = 42,6 + 300 = 342,6 \text{ г.}$$

$$\text{Об'єм розчину: } \rho = \frac{m}{V} \text{ або } V = \frac{m}{\rho} \text{ Звідси } V = \frac{342,6}{1,12} = 306 \text{ мл} = 0,306 \text{ л}$$

Кількість натрій сульфату складає:

$$\nu(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{Mr(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = \frac{42,6}{142} = 0,3 \text{ моль.}$$

Молярна концентрація при цьому становить:

$$M(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{\nu(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{V} = \frac{0,3}{0,306} = 0,98 \text{ моль/л}$$

8. Визначити масу осаду, який утворюється при взаємодії 15 г розчину з масовою часткою барій хлориду 5% з 10 г розчину натрій сульфату (масова частка натрій сульфату 8%).



Визначаємо масу і кількість речовини барій хлориду в розчині:

$$m(\text{BaCl}_2) = m_{\text{розчину}} \cdot \omega; m(\text{BaCl}_2) = 15 \cdot 0,05 = 0,75 \text{ г;}$$

$$\nu(\text{BaCl}_2) = \frac{m(\text{BaCl}_2)}{Mr(\text{BaCl}_2)} = \frac{0,75}{208} = 3,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Маса і кількість речовини натрій сульфату в розчині:

$$m(\text{Na}_2\text{SO}_4) = m_{\text{розчину}} \cdot \omega = 10 \cdot 0,08 = 0,8 \text{ г;}$$

$$\nu(\text{Na}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{SO}_4)}{Mr(\text{Na}_2\text{SO}_4)} = \frac{0,8}{142} = 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Із рівняння реакції видно, що кількість взятої речовини ($3,6 \cdot 10^{-3}$ моль) барій хлориду менша за кількість речовини осаджувача ($5,6 \cdot 10^{-3}$ моль Na_2SO_4). Отже Na_2SO_4 взято з надлишком і розрахунки потрібно робити за барій хлоридом.

Із рівняння реакції видно: $\nu(\text{BaSO}_4) = \nu(\text{BaCl}_2)$; $\nu(\text{BaSO}_4) = 3,6 \cdot 10^{-3}$ моль.

Визначаємо масу осаду: $m(\text{BaSO}_4) = \nu(\text{BaSO}_4) \cdot Mr(\text{BaSO}_4)$;

$$m(\text{BaSO}_4) = 3,6 \cdot 10^{-3} \cdot 233 = 0,838 \text{ г.}$$

Питання для самостійної підготовки

1. Дайте визначення розчину і процесу розчинення.
2. Чим пояснити, що процес розчинення безводного купрум(II) сульфату є екзотермічним, а процес розчинення мідного купоросу - ендотермічним?
3. Чи може розчин бути одночасно насиченим і розведеним; концентрованим і ненасиченим?
4. Навести приклади твердих і газоподібних розчинів.
5. Що таке пересичені розчини?
6. Яка величина коефіцієнту розчинності для малорозчинних та практично нерозчинних речовин?
7. За допомогою яких фізичних чинників можна впливати на розчинність речовин у воді.
8. Чому у воді погано розчиняється гідроген і кисень, але добре розчиняється хлороводень та амоніак?
9. Які процеси можна виділити під час розчинення речовини?
10. Що таке гідратація і які речовини називають кристалогідратами?
11. У чому суть понять масова частка та процентна концентрація?
12. Що таке молярна концентрація та як вона зв'язана з кількістю розчиненої речовини у розчині?
13. Яким співвідношенням зв'язані масова концентрація розчиненої речовини та її молярність в розчині?
14. Що таке густина розчину, які одиниці її вимірювання?
15. Яким математичним співвідношенням зв'язані процентна і молярна концентрації?
16. Розчинність натрій нітрату при 30 °C складає 40 г на 100 г розчину. Скільки потрібно взяти води, щоб розчинити 100 г цієї солі?
17. Скільки грамів $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ потрібно взяти, для того щоб приготувати 5 літрів 8 %-ного розчину CuSO_4 , густина якого $1,084 \text{ г/см}^3$?
18. Обчислити масову частку натрій сульфату, виготовленого розчиненням 240 г глауберової солі $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ в 760 мл води.
19. Скільки літрів води потрібно додати до 5 кг 20 %-ного розчину, щоб одержати 12 %-ний розчин?
20. Скільки води потрібно додати до 200 мл 20 %-ного розчину сульфатної кислоти (густина якого $1,14 \text{ г/см}^3$), щоб одержати 5 %-ний розчин?
21. Скільки грамів Na_2CO_3 міститься у 500 мл 0,25M розчину?
22. Скільки води потрібно додати до 200 г 5 %-го розчину NaOH , щоб одержати 2 %-й розчин?
23. Чому рівна процентна концентрація 0,286 M розчину H_2SO_4 , якщо його густина рівна $1,17 \text{ г/мл}$?

24. Яким буде значення молярної концентрації 20 %-го розчину HCl, що має густину 1,098 г/мл ?
25. В якому випадку масова частка лугу в розчині буде більшою: при розчиненні 9,2 г натрію в 191,6 мл води чи 20 г натрій гідроксиду в 180 мл води ?

Тема лабораторної роботи 5.2 Вивчення правил складання рівнянь у розчинах електролітів

Електроліти та неелектроліти.

Електроліти - це речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм.

Неелектроліти - речовини, розчини чи розплави яких не проводять електричний струм.

Оскільки електричний струм можуть перенести лише електрично заряджені частинки (позитивно або негативно), то в розчинах електролітів знаходяться йони, які утворюються внаслідок розпаду молекул відповідного електроліту.

Теорію електричної дисоціації розробив шведський фізико-хімік Сванте Арреніус (1887 - 1888 р.р.).

Дисоціація (від лат dissociatio - роз'єднання) - це розпад частинки (молекули, радикалу, іону) на декілька більш простих частинок.

Електролітична дисоціація - це процес розпаду молекул електролітів на йони під дією полярних молекул розчинника (або під час розплавлення).

Основні положення теорії електролітичної дисоціації.

Під час розчинення у воді чи в іншому полярному розчиннику молекули електролітів дисоціюють (розпадаються) на позитивно і негативно заряджені йони. Йони можуть бути прості (K^+ ; Ba^{2+} ; Cl^- ; S^{2-}) і складні (SO_4^{2-} ; CO_3^{2-} ; PO_4^{3-}).

Властивості йонів зовсім інші, ніж у атомів, з яких вони утворилися. Наприклад, натрій металічний енергійно розкладає воду з виділенням водню, а йони натрію Na^+ воду не розкладають. Атоми хлору утворюють двоатомні молекули, які є отруйними і мають різкий запах. Йони хлору Cl^- не отруйні і не мають запаху. Іон у перекладі з грецької мови означає "мандруючий".

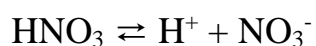
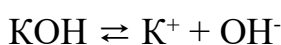
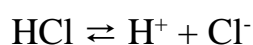
Електролітичній дисоціації в розчинах підлягають речовини з йонними або ковалентними полярними зв'язками, в розплавах - лише з йонними зв'язками.

Йони у водних розчинах оточені гідратною оболонкою, тобто знаходяться у гідратованому стані.

Дисоціація - процес оборотний. Це означає, що у розчинах встановлюється динамічна рівновага між числом молекул, що розпалися на йони і числом молекул, що утворилися з йонів. Тому в рівняннях електролітичної дисоціації замість знака “ = ” ставлять знак оборотності “ \rightleftharpoons ”.

Під дією електричного струму йонам притаманний направлений рух: до катоду (–) рухаються позитивно заряджені йони - катіони, а до аноду (+) рухаються негативно заряджені йони - аніони.

Електропровідність розчинів електролітів зумовлена наявністю в них йонів, що утворилися внаслідок електролітичної дисоціації.



Ступінь дисоціації

Ступенем дисоціації електроліту називається відношення числа його молекул, що розпалися в розчині на йони, до загального числа молекул електроліту в розчині:

$$\alpha = \frac{n}{N}$$

де α - ступінь дисоціації, n - число молекул, що розпалися на іони,

N - загальне число молекул у розчині.

Ступінь дисоціації вимірюють в частках одиниці або у відсотках (%).

Ступінь дисоціації залежить від природи розчиненої речовини і розчинника, від концентрації розчину та температури:

- 1) ступінь дисоціації тим більша, чим менша концентрація електроліту у розчині. Тобто при необмеженому розбавленні розчину ступінь дисоціації наближається до 100%.
- 2) з підвищенням температури ступінь дисоціації збільшується.

В залежності від ступеню дисоціації всі електроліти поділяються на сильні, слабкі та електроліти середньої сили (*див. Додаток 9*).

Сильні електроліти - це електроліти у яких α більше 30%. Сильні електроліти практично повністю дисоціюють на йони.

До сильних електролітів належать: більшість солей, гідроксиди лужних та лужноземельних металів (луги - NaOH, KOH, Ba(OH)₂ тощо) та ряд неорганічних кислот - HNO₃, HClO₄, HCl, HBr, HI, H₂SO₄.

Слабкі електроліти. У них α менше 2%. До них належить більшість органічних кислот, деякі неорганічні кислоти - HNO_2 , HCN , HClO , HF , H_2S , H_2SiO_3 , H_3BO_3 , вода, гідроген пероксид, амоній гідроксид, нерозчинні гідроксиди металів.

Електроліти середньої сили. Ступінь дисоціації цих електролітів знаходиться в межах від 2% до 30%: H_3PO_4 , H_2SO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, але їх здебільшого відносять до слабких електролітів з урахуванням концентрації розчинів.

Константа дисоціації. Для порівняння сили слабких електролітів частіше, ніж ступінь дисоціації, використовують константу дисоціації, так як вона не залежить від концентрації електроліту на відміну від ступеня дисоціації.

У водних розчинах слабкі електроліти дисоціюють частково. Між молекулами та йонами слабого електроліту в розчині встановлюється хімічна рівновага: $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$.

До рівноваги, яка встановлюється в розчині слабого електроліту, згідно з законом діючих мас можна записати вираз константи рівноваги:

$$K_{\text{дисоціації}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]},$$

де $[\text{H}^+]$, $[\text{A}^-]$ - концентрація йонів, $[\text{HA}]$ - концентрація недисоційованих молекул.

Константа рівноваги, що відповідає дисоціації слабого електроліту, називається константою дисоціації.

Константа дисоціації - це фізична величина, що дорівнює відношенню добутку рівноважних концентрацій йонів, на які розпався електроліт, до рівноважної концентрації недисоційованих молекул електроліту.

Наприклад: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$,

$$K_{\text{дис}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Константа дисоціації електроліту залежить від природи електроліту та розчинника, від температури, але не залежить від концентрації розчину.

Чим більша константа дисоціації, тим сильніше електроліт дисоціює (тим сильнішою є кислота чи основа).

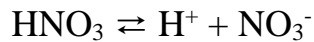
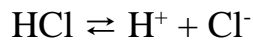
Якщо: 1) $K_{\text{д}} > 10^{-2}$, то $\alpha > 30\%$ - сильні електроліти

2) $10^{-3} < K_{\text{д}} < 10^{-2}$, то $2\% < \alpha < 30\%$ - електроліти середньої сили

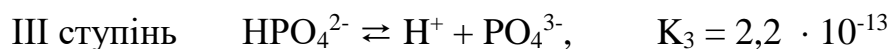
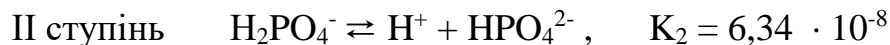
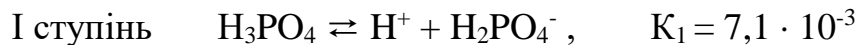
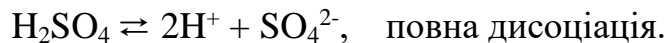
3) $K_d < 10^{-3}$; $\alpha < 2\%$ - слабкі електроліти.

*Властивості кислот, основ та солей з точки зору теорії
електролітичної дисоціації*

Кислоти - це електроліти, які під час дисоціації утворюють катіони гідрогену H^+ , що обумовлюють основні властивості кислот (кислий смак, дію на індикатори, взаємодію з основами та ін.).



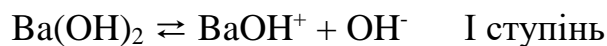
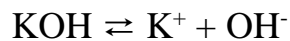
Дво- та багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчато:



$K_1 > K_2 > K_3$, тобто ортофосфорна кислота в найбільшій мірі дисоціює за I ступенем.

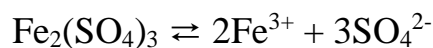
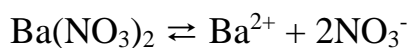
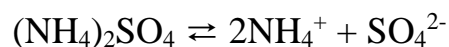
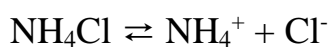
Йони гідрогену H^+ у водних розчинах гідратовані. Вони існують у вигляді гідроксоній-йонів H_3O^+ , але для спрощення їх записують як H^+ .

Основи - це електроліти, які під час дисоціації утворюють гідроксид-йони OH^- (інших аніонів не утворюють).



Солі - це електроліти, які під час дисоціації утворюють катіони металів (або катіон амонію NH_4^+) та аніони кислотних залишків.

Середні солі дисоціюють практично повністю.



Кислі і основні солі дисоціюють ступінчасто:



Саме тому в розчинах кислих солей, крім катіонів металів, можуть бути ще йони гідрогену H^+ , а в розчинах основних солей, крім йонів кислотних залишків, можуть бути гідроксид-йони OH^- .

Слід підкреслити, що в розчинах багатоступінчастих електролітів дисоціація відбувається переважно за першим ступенем. Дисоціація за другим ступенем значно менша, ніж за першим, а за третім - менша, ніж за другим.

Кислі та основні солі - є сильними електролітами лише за першим ступенем дисоціації.

Реакції в розчинах електролітів

Реакції у водних розчинах електролітів є реакціями між йонами. Реакції між йонами називаються йонними реакціями, а рівняння цих реакцій - йонними рівняннями. При складанні йонних рівнянь реакцій слід керуватися тим, що речовини малодисоційовані, малорозчинні (ті, що випадають у осад), газоподібні записуються в молекулярному вигляді, а сильні електроліти - у вигляді йонів (як вихідні, так і продукти реакції).

Реакції обміну в розчинах електролітів протікають до кінця (тобто є практично необоротними) в тих випадках, коли утворюються слабкі електроліти, малорозчинні та газоподібні продукти реакції.

Розглянемо приклади складання таких рівнянь.

1. Утворення малорозчинної сполуки:



$\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{Na}^+ + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ - це повне йонне рівняння;

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow$ - це скорочене йонне рівняння.

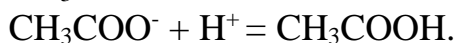
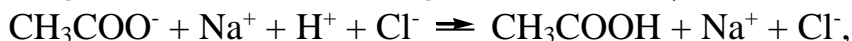
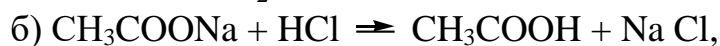
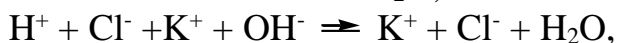
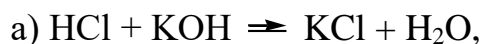
Скорочене йонне рівняння одержано шляхом виключення з даного рівняння однакових йонів в правій і лівій частинах.

Скорочене йонне рівняння показує, що реакція між сульфатом міді(II) та гідроксидом натрію являє собою взаємодію між йонами Cu^{2+} та гідроксид-йонами OH^- .

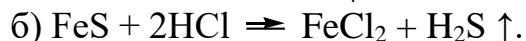
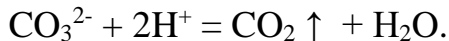
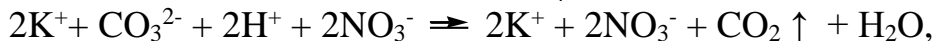
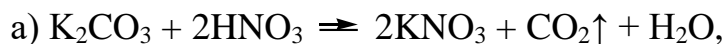
З точки зору теорії електролітичної дисоціації йони SO_4^{2-} та Na^+ не приймають участь в реакції.

Це скорочене йонне рівняння показує, що при змішуванні розчину будь-якої речовини, яка містить йони Cu^{2+} , з розчином, що містить йони OH^- , рівновага зміщується в бік утворення гідроксиду міді $\text{Cu}(\text{OH})_2$, не розчинного у воді.

2. Утворення малодисоційованої сполуки:

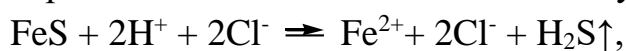


3. Утворення газоподібної сполуки:



Сульфід заліза (II) не розчинний у воді.

Сірководень - малодисоційована сполука, слабкий електроліт.



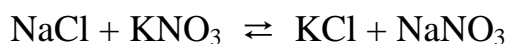
Реакції в розчинах електролітів протікають до кінця, якщо в результаті реакції утворюються:

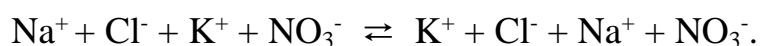
а) малодисоційована сполука;

б) нерозчинні речовини (осади);

в) газоподібні речовини.

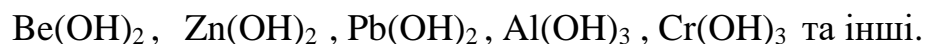
Реакції в розчинах електролітів не ідуть до кінця, якщо не виконується хоча б одна з умов. В такому випадку в розчині буде суміш іонів





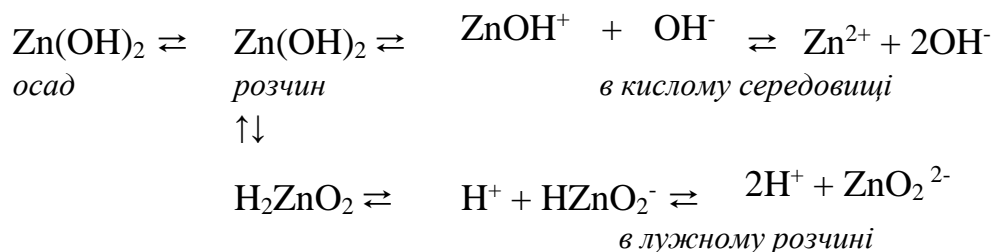
Амфотерні електроліти (амфоліти).

Це слабкі електроліти, що виявляють властивості як слабких кислот, так і слабких основ. Амфолітами є гідроксиди деяких металів:



Явище амфотерності пояснюється тим, що у молекулах амфотерних електролітів міцність зв'язку між металом і киснем (Me – O) мало відрізняється від міцності зв'язку між киснем і воднем (O – H). Отже, дисоціація таких молекул можлива по місцях обох цих зв'язків. Тобто при дисоціації амфолітів утворюються як йони водню, так і гідроксид-йони.

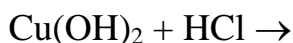
Наприклад, гідроксид цинку може дисоціювати на йони і як основа, і як кислота:



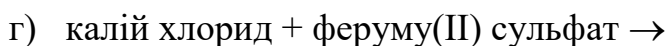
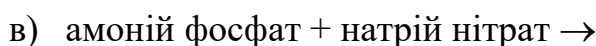
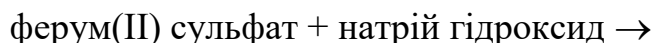
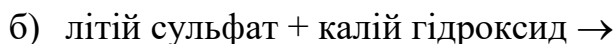
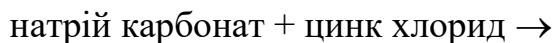
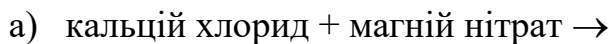
Можливість зміщення рівноваги в обох напрямках обумовлена розчинністю нерозчинних у воді амфотерних гідроксидів в кислотах і у лугах.

Питання для самостійної підготовки.

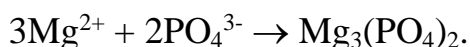
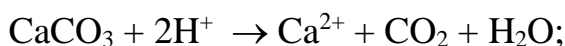
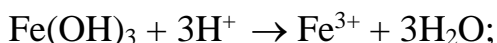
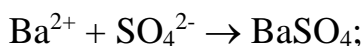
1. Дайте визначення електролітам та неелектролітам.
2. Який процес називають електролітичною дисоціацією?
3. В чому полягає механізм електролітичної дисоціації ?
4. Чому розчини та розплави електролітів проводять електричний струм ?
5. Що таке ступінь електролітичної дисоціації ?
6. Від яких факторів залежить ступінь дисоціації ?
7. Які електроліти відносяться до сильних та слабких?
8. В чому суть різниці між розчинами електролітів та неелектролітів ?
9. Який тип хімічного зв'язку характерний для молекул електролітів ?
10. Написати рівняння дисоціації на йони наступних сполук:
 $\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HClO}_4, \text{Ca}(\text{OH})_2, \text{AlCl}_3, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3, \text{K}_2\text{CO}_3, \text{Bi}(\text{NO}_3)_3, \text{Na}_2\text{HPO}_4.$
11. Записати молекулярне, повне та скорочене йонні рівняння:
 $\text{BaCl}_2 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \rightarrow$
 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow$
 $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$



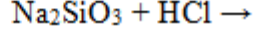
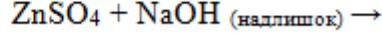
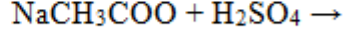
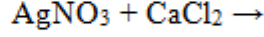
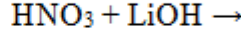
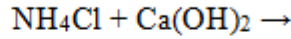
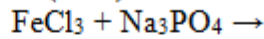
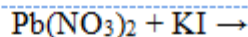
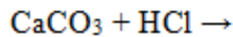
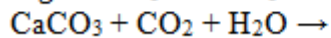
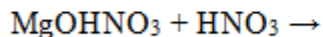
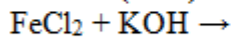
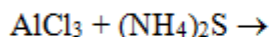
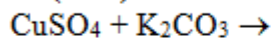
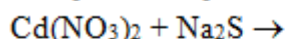
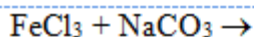
12. Яка з двох реакцій проходить в розчині до кінця і чому? Написати відповідні молекулярні та йонні рівняння:



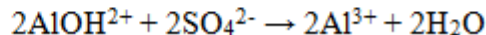
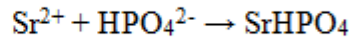
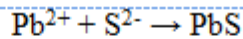
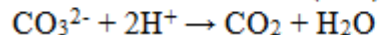
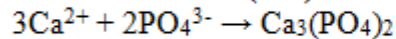
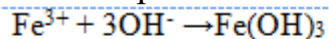
13. Складіть молекулярні рівняння реакцій між речовинами, які у водних розчинах взаємодіють за такими схемами:



14. Написати в іонній формі рівняння таких реакцій, що відбуваються у водних розчинах:



15. Скласти молекулярне рівняння реакції у відповідності зі скороченими іонними рівняннями:



Вправи і досліди до виконання лабораторної роботи № 5.2

Вправа 1. Яку кількість Na_3PO_4 і H_2O треба взяти для приготування 250 г розчину з масовою часткою Na_3PO_4 8%?

Вправа 2. В 200 мл H_2O розчинили 40 г солі. Визначити масову частку та процентну концентрацію солі в одержаному розчині ($\rho = 1$ г/мл).

Вправа 3. Приготувати 270 г 30% - ного розчину цукру, маючи в своєму розпорядженні 45% та 18% розчини цукру.

Вправа 4. Розрахувати молярність (M) 25% - ного розчину HNO_3 .

Вправа 5. Розрахувати нормальність (N) розчину хлоридної кислоти ($\rho = 1,18$ г/мл), що містить 36,5% HCl .

Вправа 6. Яку кількість NaNO_3 треба взяти для приготування 300 мл 0,2M розчину?

Вправа 7. Скільки грамів Na_2CO_3 міститься в 500 мл 0,1N розчину?

Вправа 8. Скільки треба взяти 98% розчину H_2SO_4 ($\rho = 1,84$ г/мл) для одержання 500 мл 1N розчину?

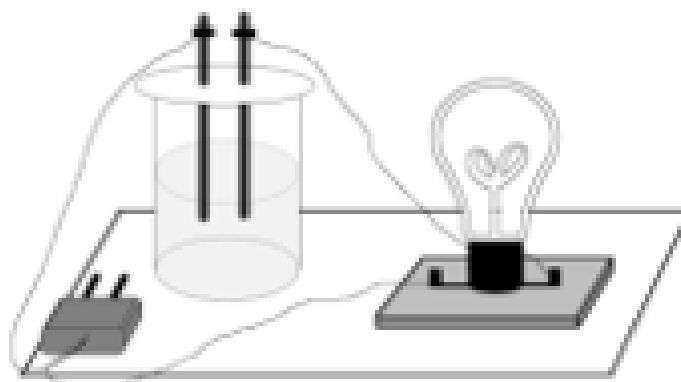
Вправа 9. Визначити молярну концентрацію (M) розчину, одержаного при розчиненні 42,6 г Na_2SO_4 у 300 г H_2O , якщо густина одержаного розчину дорівнює 1,12 г/мл.

Дослід 1. Дослідження електропровідності розчинів електролітів і неелектролітів.

Для дослідження використовується прилад, що складається з графітових електродів, включених у ланцюг послідовно з ламповим реостатом (додатково може бути додано гальванометр). Електроди занурюють у склянку, яку заповнюють по черзі розчинами: дистильованої та водопровідної води H_2O ;

цукру $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$; етилового спирту $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; хлоридної кислоти HCl ; натрій гідроксиду NaOH ; калій нітрату KNO_3 .

Відмітити, у яких розчинах лампочка горить або не горить, яскраво чи тьмяно. При наявності демонстраційного гальванометра виміряти кількісні показники, що характеризують електропровідність досліджуваних розчинів. Скласти рівняння дисоціації електролітів. За ступенем розжарювання



електричної лампи зробити висновок про їх силу. Які сполуки відносяться до неелектролітів?

Дослід 2. Залежність електропровідності розчинів слабких електролітів від їх концентрації.

Як слабкий електроліт налити в посудини приладу по 100 мл розчинів оцтової кислоти різної масової концентрації. У першу посудину – концентрований розчин, у другу – $\omega = 80\%$, третю – $\omega = 20\%$, четверту – $\omega = 5\%$, п'яту – $\omega = 3\%$ і в шосту – $\omega = 1\%$. Записати за відхиленням стрілки гальванометра показники електропровідності для розчинів CH_3COOH різної концентрації. Чим пояснюється різниця в електропровідності розчинів CH_3COOH різної концентрації?

Дослід 3. Одержання малорозчинних речовин.

А) В 4 пробірки налити по 3 - 5 крапель розчинів HCl , NaCl , MgCl_2 , KClO_3 і додати по декілька крапель AgNO_3 . Що спостерігається? Написати молекулярні та йонні рівняння реакцій за формою:

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Б) У три пробірки взяти окремо по 5-6 крапель розчинів K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Na_3PO_4 і додати в кожну пробірку по 3-4 краплі розчину BaCl_2 . Що спостерігається? Скласти молекулярні та йонні рівняння реакцій за формою.

РІВНЯННЯ	$\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

В) У дві пробірки взяти по 5-6 крапель розчинів CuSO_4 та $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Додати в одну пробірку 4-5 крапель розчину NaOH , а в другу – 4-5 крапель $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Що спостерігається? Скласти молекулярні та йонні рівняння за формою:

РІВНЯННЯ	$\text{CuSO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow$
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 4. Одержання малодисоційованої речовини.

У дві пробірки взяти по 5-6 крапель розчинів CH_3COONa та $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ і додати в кожну пробірку по 5-6 крапель 2н. HCl або 2н. H_2SO_4 . Суміш нагріти і за запахом визначити виділення парів оцтової кислоти. Скласти молекулярні та йонні рівняння за формою

РІВНЯННЯ	$\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} \rightarrow$
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 5. Одержання газоподібних речовин.

А) Взяти в пробірку 5-6 крапель NH_4Cl і додати стільки ж розчину лугу. Вміст пробірки нагріти на водяній бані. За запахом визначити, який газ виділяється. Скласти молекулярне та йонні рівняння за формою:

РІВНЯННЯ	$\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KOH} \rightarrow$
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Б) В пробірку помістити 0,01 – 0,02 г твердої солі CaCO_3 або BaCO_3 і додати 4-5 крапель 2н. HCl . Що спостерігається? Скласти молекулярне та йонні рівняння.

РІВНЯННЯ	$\text{CaCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 6. Одержання та властивості амфотерних гідроксидів.

Одержати в 2-х пробірках осад $\text{Zn}(\text{OH})_2$ шляхом додавання до 4-5 крапель розчину ZnSO_4 кількох крапель розчину NaOH . В одну пробірку додати 5-6 крапель 2н. HCl , а в другу – 5-6 крапель 2н. NaOH . Що відбувається з осадом $\text{Zn}(\text{OH})_2$? Скласти молекулярні та йонні рівняння одержання осаду $\text{Zn}(\text{OH})_2$ та його розчинення в кислоті та лузі за формою:

РІВНЯННЯ	$\text{ZnSO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow$
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Тема лабораторної роботи 6.1 Вивчення правил складання рівнянь реакцій гідролізу та визначення рН

Методичні поради щодо виконання самостійної теоретичної підготовки до лабораторної роботи.

Що треба знати:

1. Що називається йонним добутком води? Яка його величина?
2. Що таке водневий показник?
3. Якими величинами рН характеризується нейтральне, кисле та лужне середовище?
4. Чому дорівнює величина водневого показника чистої води при 22⁰ С?
5. Який процес називається гідролізом?
6. Що таке ступінь гідролізу та константа гідролізу?

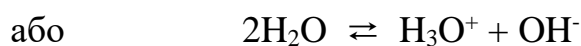
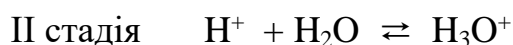
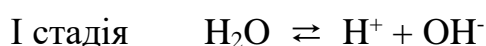
Що треба вміти:

1. Розраховувати рН і рОН розчинів за концентрацією йонів гідрогену або йонів гідроксилу.
2. Визначати середовище розчину за допомогою індикаторів.
3. Складати молекулярні та йонні рівняння гідролізу солей.

Про що треба мати уявлення:

Буферні розчини в хімії та біології.

Вода є слабким амфотерним електролітом (амфолітом), який незначною мірою проводить електричний струм, тобто має вимірювану електропровідність. Дисоціацію води можна записати так:



Для спрощення у рівнянні дисоціації води не враховують другу стадію (утворення H_3O^+) і дисоціацію води записують: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$

Застосувавши закон діючих мас одержимо:

$$K_{\text{дис}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad \text{або} \quad K_{\text{д}} \cdot [\text{H}_2\text{O}] = [\text{H}^+] [\text{OH}^-],$$

де $K_{\text{д}}$ - константа дисоціації води, $K_{\text{д}} = 1,8 \cdot 10^{-16}$; $[\text{H}^+]$ - концентрація йонів гідрогену; $[\text{OH}^-]$ - концентрація гідроксид-іонів; $[\text{H}_2\text{O}]$ - концентрація недисоційованих молекул.

Оскільки ступінь дисоціації води дуже малий ($\alpha = 1,8 \cdot 10^{-9}$), то концентрація недисоційованих молекул H_2O практично дорівнює загальній концентрації води і є сталою величиною, яка дорівнює: $\frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль/л}$

Відповідно, і добуток $K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ для певної температури є сталою величиною: $K_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1 \cdot 10^{-14}$; $K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{H}_2\text{O}}$.

Величина $K_{\text{H}_2\text{O}}$ називається йонним добутком води:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 1 \cdot 10^{-14}$$

$K_{\text{H}_2\text{O}}$ є сталою величиною не тільки для води, але і для розбавлених водних розчинів при певній температурі. З підвищенням температури $K_{\text{H}_2\text{O}}$ збільшується, із зменшенням – зменшується.

Із останнього рівняння видно, що поскільки добуток $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-]$ є сталою величиною, то в будь-якому водному розчині концентрації йонів гідрогену і гідроксид-йонів не можуть дорівнювати нулю. Будь-який водний розчин містить як H^+ , так і OH^- йони. Водні розчини різних речовин можуть давати кислу, лужну або нейтральну реакції. Реакція середовища залежить від співвідношення концентрації йонів водню та гідроксид-йонів у розчині.

Для чистої води концентрація йонів гідрогену дорівнює концентрації гідроксид-йонів: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = \sqrt{K_{\text{H}_2\text{O}}} = 10^{-7} \text{ г-йон/л}$

Якщо $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$, то реакція середовища нейтральна.

Якщо $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, то середовище кисле

Якщо $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, то середовище лужне.

Водневий показник. Значно зручніше оперувати не значенням концентрації йонів гідрогену, а її десятковим логарифмом, взятим з протилежним знаком. Ця величина називається *водневим показником* і позначається через рН :

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] \quad \text{або} \quad [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}}$$

Водневий показник рН – це від’ємний десятковий логарифм концентрації йонів гідрогену.

По аналогії з рН є і гідроксильний показник рОН. Від’ємний десятковий логарифм концентрації гідроксид-йонів називають гідроксильним показником – рОН:

$$\text{pOH} = -\lg [\text{OH}^-];$$

тоді $\text{pH} + \text{pOH} = 14$.

Нейтральне середовище : $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$; $[\text{H}^+] = 10^{-7}$; $\text{pH} = 7$

Кисле середовище: $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$; $[\text{H}^+] > 10^{-7}$; $\text{pH} < 7$

Лужне середовище: $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$; $[\text{H}^+] < 10^{-7}$; $\text{pH} > 7$

Розчини, значення рН яких перебуває в інтервалі від 0 до 3, належать до сильноокислих; при рН = 4 - 6 – слабокисле середовище. Слаболужні розчини мають рН від 8 до 10, сильнолужні рН = 11-14.

На практиці рН розчинів найчастіше визначають за допомогою індикаторів, що представляють собою слабкі органічні кислоти або основи.

Індикатори – це речовини, що змінюють своє забарвлення в залежності від концентрації йонів гідрогену в розчині, тобто змінюють своє забарвлення при різних значеннях рН.

Індикатор	Забарвлення індикатора у середовищі		Інтервал рН зміни кольору індикатора
	кислому	лужному	
Метилоранж	Червоний	Жовтий	3,1-4,4
Лакмус	Червоний	Синій	6 – 8
Фенолфталеїн	Безбарвний	Червоний	8,3-10,0

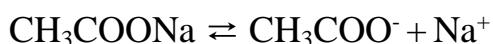
Тема лабораторної роботи 6.1 *Гідроліз солей. Типові випадки гідролізу солей.*

Солі утворюються при взаємодії кислот з основами. Тому можна б було допустити, що розчини солей, на відміну від розчинів кислот та основ, будуть мати нейтральну реакцію середовища, тобто концентрація йонів H^+ і йонів OH^- буде однаковою.

Але досвід показує, що розчини солей мають лужне, кисле або нейтральне середовище, не дивлячись на те, що солі не містять ні водневих, ні гідроксильних йонів. Пояснення цим фактам треба шукати у взаємодії солей з водою.

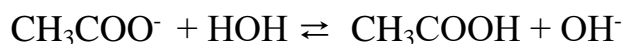
Якщо взяти розчини натрій хлориду, натрій ацетату та алюміній хлориду і визначити реакцію середовища за допомогою індикатора, то виявиться, що тільки розчин натрій хлориду буде мати нейтральне середовище. Розчин натрій ацетату – лужне середовище, а розчин алюміній хлориду – кисле середовище.

Як приклад для складання рівнянь гідролізу, візьмемо розчин натрій ацетату CH_3COONa . Натрій ацетат, як сильний електроліт, при розчиненні у воді повністю дисоціює на йони Na^+ і CH_3COO^- :



Останні взаємодіють з H^+ і OH^- - йонами води. При цьому йони Na^+ не можуть зв'язати йони OH^- в молекули, так як $NaOH$ є сильним електролітом і існує в

розчині у вигляді йонів. В той же час ацетат-йони зв'язують йони H^+ з утворенням молекул слабого електроліту – ацетатної кислоти.



В результаті утворення слабого електроліту CH_3COOH йонна рівновага дисоціації води зміщується і утворюється надлишок OH^- - йонів, і тому розчин стає лужним.

Взаємодія йонів солі з водою (з йонами води), яка призводить до утворення слабого або мало розчинного електроліту, називається гідролізом солі.

Гідроліз можна представити як реакцію обмінного розкладання солі водою або як процес, обернений реакції нейтралізації. Гідроліз солі – це рівноважний процес. Гідроліз солі є окремим випадком взаємодії йонів солі з розчинником – водою.

Взагалі, взаємодія солі з розчинником, що супроводжується утворенням слабого електроліту, називається сольволизом.

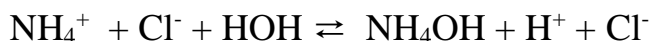
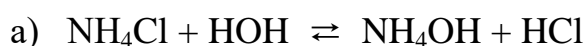
В результаті процесу гідролізу змінюється концентрація водневих та гідроксильних йонів, тобто змінюється реакція середовища.

Гідролізу підлягають солі, що утворені за участю слабких кислот і слабких основ. Солі, що утворені сильними кислотами і основами, не гідролізуються, так як катіони і аніони солі не зв'язують йони води (H^+ або OH^-), і як наслідок, не зміщують йонну рівновагу води. Тому розчини таких солей, як $NaCl$, KNO_3 , Na_2SO_4 , $Ca(NO_3)_2$, $BaCl_2$ та інші, не гідролізуються, їх розчини нейтральні ($pH = 7$). В залежності від типу солі механізм гідролізу може бути різним.

Розглянемо типові випадки гідролізу солей. В реакції гідролізу вступають солі, утворені слабкою основою і сильною кислотою або слабкою кислотою і сильною основою, або слабкою кислотою і слабкою основою.

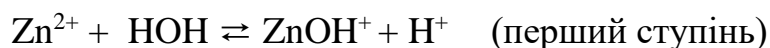
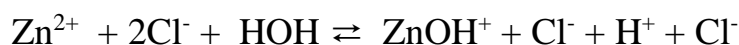
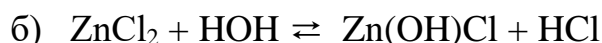
Сіль утворена слабкою основою і сильною кислотою – гідроліз за катіоном. Прикладами таких солей можуть бути: NH_4Cl , NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$, $CuCl_2$, $ZnSO_4$, $AlCl_3$, $Fe_2(SO_4)_3$ тощо.

Це найпоширеніший випадок, так як більшість гідроксидів металів (багатовалентних) є слабкими основами. Солі слабких основ і сильних кислот гідролізують з утворенням слабкої основи (якщо це сіль однокислотної основи) або основних солей (якщо це сіль багатокислотної основи). При цьому одним із продуктів гідролізу є сильна кислота. Розчини таких солей мають кислу реакцію ($pH < 7$).

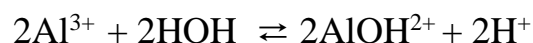
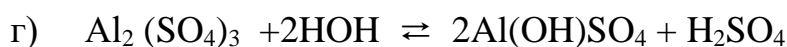
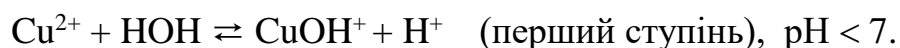
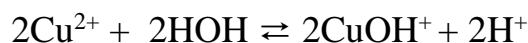
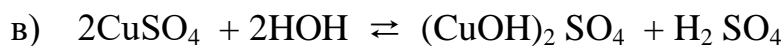
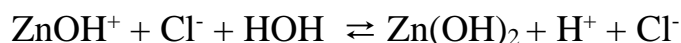
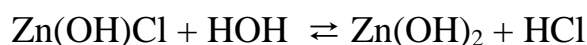


Йони NH_4^+ взаємодіють з йонами гідроксилу води, утворюючи слабкий електроліт $\text{NH}_4\text{ОН}$ ($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), а йони гідрогену води не утворюють з йонами Cl^- молекул, так як НСІ – сильний електроліт, але їх заряди взаємно компенсовані. Як наслідок, у розчині утворюється деякий надлишок H^+ і тому розчин NH_4Cl має кислу реакцію.

Солі утворені багатокислотними основами (багатозарядний катіон) гідролізують ступінчасто. При цьому гідроліз солі відбувається переважно за першим ступенем.



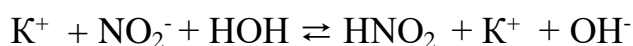
середовище кисле, $\text{pH} < 7$.



Сіль утворена слабкою кислотою і сильною основою – гідроліз за аніоном.

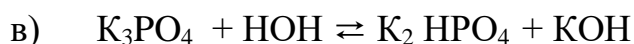
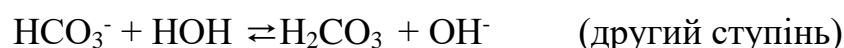
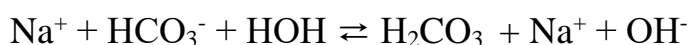
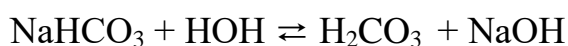
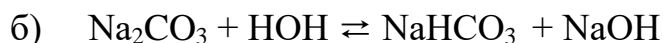
Прикладом таких солей є: KNO_2 , KCN , CH_3COONa , Na_2CO_3 , K_2S , Na_3PO_4 та інші.



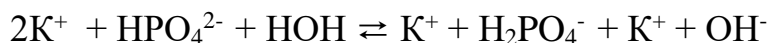
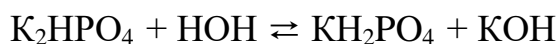


Внаслідок гідролізу цієї солі утворюється слабкий електроліт HNO_2 та деякий надлишок йонів OH^- , тому розчин має лужну реакцію.

Солі багатоосновних кислот гідролізуються ступінчасто, переважно за першим ступенем з утворенням кислотної солі.



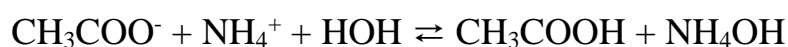
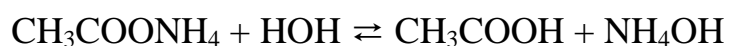
При надлишку води гідроліз частково йде далі:



За третім ступенем з утворенням ортофосфатної кислоти гідроліз практично не відбувається, внаслідок накопичення в розчині значної кількості йонів OH^- (KOH) і активізації зворотнього процесу нейтралізації.

Сіль утворена слабкою основою і слабкою кислотою – гідроліз за катіоном і аніоном. Як приклади можуть бути солі: $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, $\text{Fe}(\text{CH}_3\text{COO})_3$.

Реакція розчину солей, утворених слабкою основою і слабкою кислотою, залежить від співвідношення констант дисоціації кислоти і основи, що утворюють сіль. Якщо $K_{\text{дис}}$ кислоти більша за $K_{\text{дис}}$ основи, то розчин має слабокислу реакцію, а якщо навпаки – слаболужну.



Розчин $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ має $\text{pH} \approx 7$, так як константи дисоціації CH_3COOH і NH_4OH практично однакові ($K_{\text{дис}} \text{CH}_3\text{COOH} = 1,74 \cdot 10^{-5}$; $K_{\text{дис}} \text{NH}_4\text{OH} = 1,76 \cdot 10^{-5}$).

Багато солей цього типу, що утворені багатозарядними катіонами і однозарядними аніонами і навпаки, підлягають гідролізу ступінчасто.

Якщо кислота і основа, які утворюють сіль, не тільки слабкі електроліти, а й малорозчинні, нестійкі або летючі, то гідроліз солі часто відбувається необоротно, тобто супроводжується повним розкладанням солі (повний гідроліз):



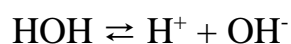
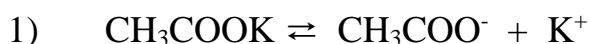
Через повний гідроліз ряд середніх солей дуже слабких кислот і основ не може бути одержаний у водних розчинах:

Ацетати	$\text{Sn}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$.
Сульфіди	$\text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$
Сульфіти	$\text{Al}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$
Карбонати	$\text{Cu}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$
Силікати	$\text{NH}_4^+, \text{Cu}^{2+}, \text{Ag}^+, \text{Sn}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$

До цих пір процес гідролізу солі ми записували наступним чином: складалі молекулярне рівняння гідролізу солі, записували його в йонному вигляді (повне йонне рівняння) і потім – скорочене йонне рівняння.

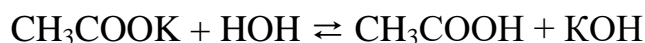
До складання рівнянь гідролізу солей можна підійти дещо інакше. Розуміючись на силі кислоти і основи, з яких утворена сіль, можна зразу написати скорочене йонне рівняння, враховуючи, що в результаті гідролізу утворюється слабкий електроліт.

Наприклад, при складанні рівняння гідролізу калій ацетату виходять з наступних положень: сіль утворена слабкою кислотою і сильною основою, дисоціює повністю, гідроліз протікає за аніоном:

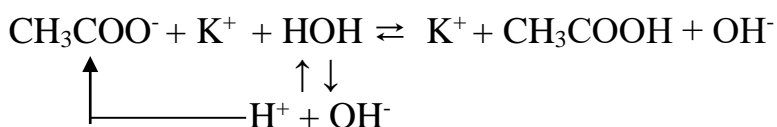


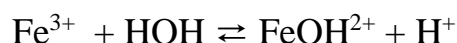
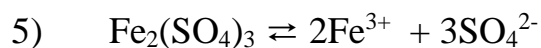
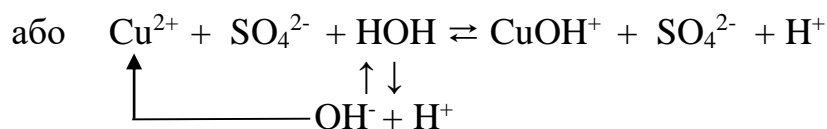
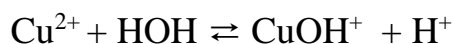
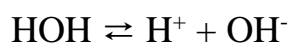
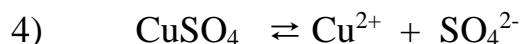
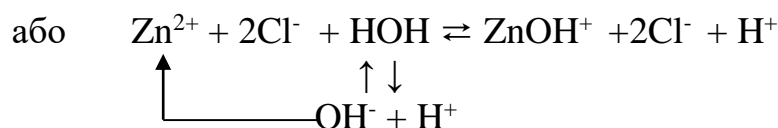
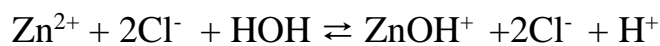
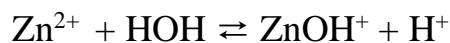
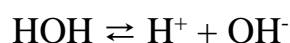
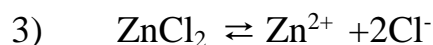
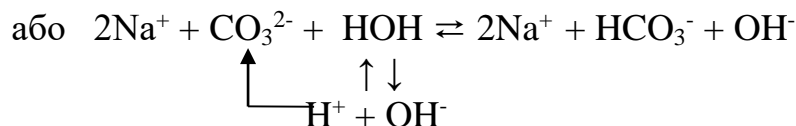
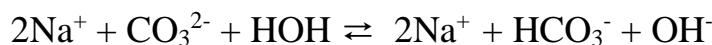
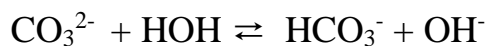
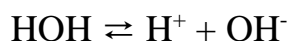
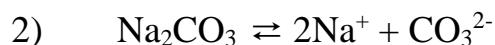
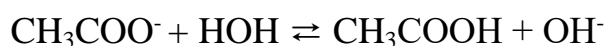
тоді $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{HON} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{OH}^-$, а йон K^+ не бере участі в утворенні слабого електроліту.

А далі можна скласти молекулярне і повне йонне рівняння:

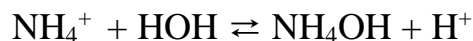


Запис йонних рівнянь гідролізу можна ще дещо змінити :

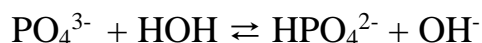




При такому підході легко написати скорочені йонні рівняння таких солей: 1) $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ – гідроліз за катіоном



1) Na_3PO_4 – гідроліз за аніоном



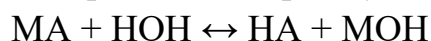
3) BaS – гідроліз за аніоном: $\text{S}^{2-} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{HS}^- + \text{OH}^-$

Константа та ступінь гідролізу.

Кількісно, як і процес дисоціації електролітів, гідроліз солі оцінюють за ступенем гідролізу та константою гідролізу.

Гідроліз солей – процес оборотний, тому до реакцій гідролізу може бути застосований закон діючих мас, тобто стан рівноваги характеризується константою K_p .

Запишемо рівняння гідролізу в загальному вигляді. Нехай HA – кислота, MOH – основа, MA – сіль. Тоді рівняння гідролізу матиме вигляд:



Цій рівновазі відповідає константа:

$$K_{\text{рівноваги}} = \frac{[HA][MOH]}{[MA][H_2O]}$$

Концентрація молекул води у розбавлених розчинах є практично сталою величиною. Позначивши $K \cdot [H_2O] = K_r$, одержимо:

$$K_{\text{гідролізу}} = \frac{[HA][MOH]}{[MA]}$$

де K_r – константа гідролізу солі.

Вона характеризує здатність солі гідролізуватися: чим більше K_r , тим більшою мірою (при однаковій температурі і концентрації солі) відбувається гідроліз.

Наприклад, $KCN + HOH \leftrightarrow HCN + KOH$

$$K_{\text{гідролізу}} = \frac{[HCN][KOH]}{[KCN]}$$

Для того, щоб оцінити наскільки глибоко проходить процес гідролізу солі, користуються поняттям ступінь гідролізу.

Ступінь гідролізу (h) – це відношення числа молекул солі, що прогідролізувалися до загального числа молекул солі у розчині.

Ступінь гідролізу h змінюється в межах від 0 до 1 або від 0 до 100%.

Ступінь гідролізу залежить від природи солі, її концентрації та температури.

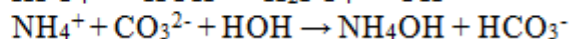
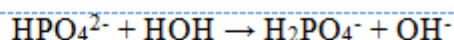
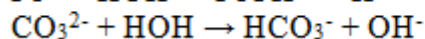
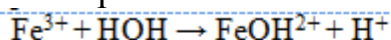
Ступінь гідролізу буде тим більшим:

1) чим більша температура; 2) чим слабкіша кислота (чи основа), яка утворюється в результаті гідролізу солі; 3) чим менша концентрація солі, тобто чим більше розведений розчин.

Отже, для того, щоб посилити гідроліз солі, потрібно розбавити розчин солі і нагріти його.

Питання для самостійної підготовки.

1. Який процес називається гідролізом?
2. Яку реакцію середовища мають розчини солей, що утворені слабкою кислотою та сильною основою, слабкою основою та сильною кислотою?
3. Водний розчин якої солі буде мати кислу реакцію середовища? Написати відповідні рівняння:
 - а) алюміній нітрат, калій сульфід, калій хлорид;
 - б) калій карбонат, ферум(II) сульфат, літій хлорид;
 - в) купрум(II) хлорид, натрій хлорид, літій карбонат.
4. Водний розчин якої солі буде мати лужну реакцію середовища. Скласти відповідні рівняння реакцій:
 - а) кальцій хлорид, алюміній хлорид, натрій силікат;
 - б) літій нітрат, калій карбонат, цинк нітрат;
 - в) калій хлорид, алюміній хлорид, натрій сульфід.
5. Навести приклади гідролізу солей за катіоном з різними його зарядами на прикладі NH_4Cl , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, FeCl_3 , ZnSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.
6. Навести приклади гідролізу солей за аніоном з різними його зарядами на прикладі KNO_2 , K_2CO_3 , Na_3PO_4 , $\text{Ca}(\text{CN})_2$, Li_2SO_3 .
7. Навести приклади гідролізу солей за катіоном та аніоном на прикладі: $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, Cr_2S_3 .
8. Які фактори сприяють більш повному проходженню процесу гідролізу?
9. При додаванні яких електролітів до водного розчину натрій карбонату гідроліз цієї солі збільшиться ? Додавання яких електролітів може зменшити гідроліз ?
10. Чим пояснити, що у водному розчині середнього натрій ортофосфату середовище лужне, натрій гідрофосфату – слаболужне, натрій дигідрофосфату – слабо кисле ?
11. За допомогою хімічних реакцій пояснити, чому при змішуванні водних розчинів $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ і Na_2S , а також розчинів AlCl_3 і K_2CO_3 , в осад випадає одна і та ж речовина?
15. Якому молекулярному рівнянню реакції гідролізу відповідає скорочене йонне рівняння?



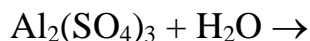
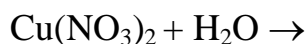
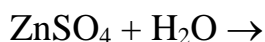
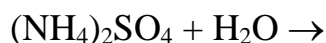
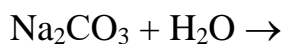
Вправи і досліді до виконання лабораторної роботи №6.2 Гідроліз солей

Дослід 1. Визначення реакції середовища в розчинах солей.

Для розчинів солей Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, ZnSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ скласти рівняння гідролізу солей і теоретично передбачити рН розчинів цих солей. Потім визначити у кожному випадку реакцію середовища, наносячи краплю відповідного розчину на лакмусовий папірець.

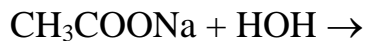
№ пробірки	Формула солі	Індикатор	Колір індикатора	Середовище
1	Na_2CO_3			
2	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$			
3	ZnSO_4			
4	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$			
5	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$			
6	$\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$			

Скласти молекулярні, повні і скорочені йонні рівняння реакцій за формою:

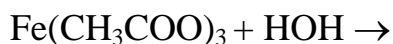
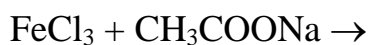


Дослід 2.

А) У дві пробірки налити по 5-6 крапель 2н. розчину CH_3COONa або CH_3COOK і по одній краплі розчину фенолфталеїну. Одну пробірку залишити для порівняння, а другу – нагріти на водяній бані, і відмітити зміну забарвлення. Скласти рівняння гідролізу в молекулярній і йонній формі.



Б) В пробірку налити 5-6 крапель FeCl_3 і 4-5 крапель CH_3COONa . Відмітити зміну забарвлення розчину в результаті утворення ферум(III) ацетату. Додати 25-30 крапель дистильованої води і суміш нагріти на водяній бані до утворення бурого осаду. Скласти рівняння гідролізу ферум(III) ацетату за першою та другою стадіями в молекулярній і йонній формі.



Дослід 3. Посилення гідролізу при розведенні розчину.

Взяти в пробірку 4-5 крапель вісмут хлориду або нітрату і додати по краплям (15-20 крапель) дистильовану воду до утворення осаду основної солі. Розчин з одержаним осадом зберегти для наступного дослід. Скласти рівняння гідролізу беручи до уваги, що в результаті гідролізу утворюється $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{Cl}$.



Дослід 4. Оборотноість процесу гідролізу.

До осаду основної солі вісмуту, одержаного в попередньому досліді, додати по краплям розчин хлоридної кислоти до розчинення осаду. Потім знову додати дистильованої води до утворення осаду основної солі. Дати пояснення явищам, що відбуваються. Скласти рівняння реакцій у молекулярній та йонній формі.



Дослід 5. Повний гідроліз

Налити у пробірку 2 - 3 мл розчину $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ і додати такий же об'єм розчину Na_2CO_3 . Спостерігати утворення білого аморфного осаду $\text{Al}(\text{OH})_3$ і виділення бульбашок газу. Для того аби довести, що осад є $\text{Al}(\text{OH})_3$, необхідно пробірку нагріти, осад відфільтрувати, промити його на фільтрі гарячою дистильованою водою для видалення надлишку Na_2CO_3 і розділити на дві частини. До однієї додати розчин NaOH , а до другої - HCl . В обох випадках осад розчиняється. Звернути увагу, що при розчиненні осаду в розчині хлористоводневої кислоти не відбувається виділення бульбашок газу. Скласти рівняння реакції між розчином Na_2CO_3 і розчином солі алюмінію і рівняння реакції гідролізу. Написати рівняння реакції взаємодії гідроксиду алюмінію, що утворився при гідролізі, з NaOH і HCl .

Тема лабораторної роботи 7.1 Вивчення типів окисно-відновних процесів і правил складання рівнянь окисно-відновних реакцій.

Методичні поради щодо виконання самостійної теоретичної підготовки до лабораторної роботи.

Що треба знати:

- 1) визначення та основні ознаки окисно-відновних реакцій;
- 2) способи визначення ступеню окислення елементу в молекулі;
- 3) що являє собою процес окислення і основні відновники;
- 4) що являє собою процес відновлення і основні окисники;
- 5) найважливіші правила складання рівнянь окисно-відновних реакцій методом електронного балансу;
- 6) типи окисно-відновних реакцій;
- 7) вплив середовища на протікання окисно-відновних реакцій;

Що треба вміти:

- 1) розраховувати ступені окислення елементів у сполуках;
- 2) визначати окисники та відновники в реакції на основі значень ступенів окислення елементів, положення елементів у періодичній системі та типових хімічних властивостей сполук;
- 3) складати до окисно-відновних реакцій схеми перерозподілу електронів;
- 4) підбирати та розставляти коефіцієнти в реакціях зі зміною ступеня окислення елементів.

Про що треба мати уявлення:

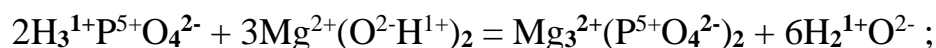
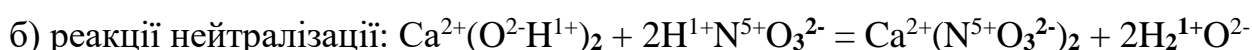
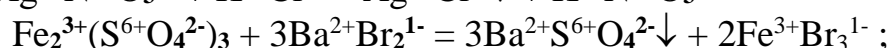
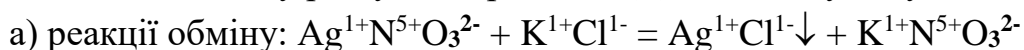
- 1) як складати окисно-відновні реакції методом напівреакцій;
- 2) як визначається напрямок протікання окисно-відновних реакцій на основі розрахунку електродного потенціалу системи як різниці стандартних електродних потенціалів окисника та відновника.

Характерні ознаки реакцій окислення-відновлення

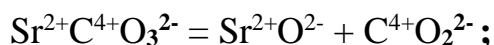
Усі хімічні реакції можна поділити на два типи:

1. Реакції, які відбуваються без зміни ступенів окислення елементів, що

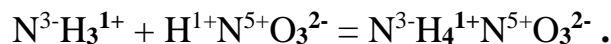
входять до складу реагуючих речовин. До них можуть бути віднесені:



в) деякі реакції розкладу: $\text{Hg}^{2+}(\text{O}^{2-}\text{H}^{1+})_2 = \text{Hg}^{2+}\text{O}^{2-} + \text{H}_2^{1+}\text{O}^{2-}$

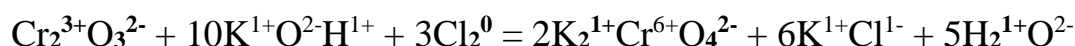
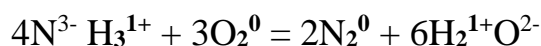
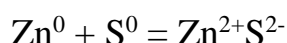


г) деякі реакції сполучення: $\text{H}_2^{1+}\text{O}^{2-} + \text{S}^{6+}\text{O}_3^{2-} = \text{H}_2^{1+}\text{S}^{6+}\text{O}_4^{2-}$



2. Реакції, які супроводжуються зміною ступеня окислення елементів у складі реагуючих речовин.

Цей тип реакцій має назву *окисно-відновних*:



Згідно з сучасними уявленнями зміна ступеня окислення пов'язана з «переміщенням» електронів, тобто *окисно-відновні реакції* - це реакції, під час яких відбувається «перехід» електронів від одних атомів, молекул або іонів до інших (насправді має місце не «переміщення» електронів, а зміщення електронної густини).

Загальні поняття про процеси окислення та відновлення

Назва процесу "окислення" була започаткована від латинської назви кисню (оксігеніум) для реакцій горіння, як з'єднання елементів з киснем. Одним із головних понять процесів окислення-відновлення є *ступінь окислення*, під яким розуміють умовний заряд атому або йону елемента, вирахований, виходячи з припущення, що всі зв'язки в молекулах є ідеально йонними, тобто здійснені за рахунок повної передачі електронів від одного атома до іншого. Ця величина носить формальний характер, характеризує арифметичний підхід до оцінки хімічних явищ і у більшості випадків не відповідає істинним значенням зарядів атомів. Розрізняють три можливі види ступенів окислення елементів: *мінімальний*, *максимальний* та *проміжний* (див. Додаток 5).

Мінімальний ступінь окислення (негативний заряд) характерний для неметалів і чисельно рівний кількості електронів, яких невістачає електронейтральному атому до завершення його зовнішнього енергетичного рівня, тобто $8 - N$, де N - номер групи елементів головних підгруп.

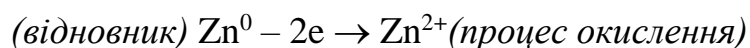
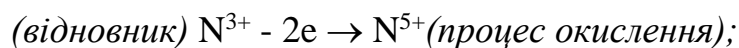
Максимальний ступінь окислення - чисельно рівний кількості електронів, що можуть бути віддані електронейтральним атомом у збудженому стані із зовнішнього енергетичного рівня. Як правило, його абсолютна величина рівна номеру групи елемента.

Проміжні ступені окислення елемента розміщені в ряду між максимальним та мінімальним.

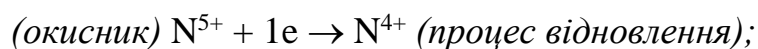
Наприклад, для елемента нітрогену, що знаходиться у головній підгрупі п'ятої групи, мінімальний ступінь окислення дорівнює 3-, максимальний - 5+, а проміжні можуть приймати значення 2-, 1-, 1/3-, 0, 1+, 2+, 3+, та 4+.

Окисно-відновні реакції завжди складаються із двох взаємозв'язаних процесів:

1) окислення - це віддача електронів атомом або йоном, внаслідок чого зменшується їх від'ємний заряд чи зростає позитивний. При цьому елемент, що віддає електрони прийнято називати *відновником*:



2) відновлення - це приєднання електронів атомами або йонами, що супроводжується зменшенням їх позитивного заряду чи зростанням негативного. При цьому елемент, що приєднує електрони називають *окисником*:



Типові окисники та відновники

Окисні та відновні властивості елементів залежать від будови їх атомів (положення в періодичній системі), валентного стану в молекулі речовини (ступеня окислення), складу реакційного середовища, зокрема рН суміші.

Є випадки, коли окисні чи відновні властивості хімічних речовин (елементів) можна оцінити однозначно.

Наприклад: 1) атоми металів в елементному стані завжди тільки відновники: $\text{(відновник)} \text{Ca}^0 - 2e \rightarrow \text{Ca}^{2+}$; 2) атоми неметалів з нижчим ступенем окислення (*мінімальним*) у сполуках – тільки відновники: $\text{(відновник)} \text{N}^{3-} - 3e \rightarrow \text{N}^0$.

У даному випадку це пояснюється тим, що мінімальний ступінь окислення передбачає такий стан атому (утворення зарядженого йону), коли його зовнішній енергетичний рівень завершений (8 електронів) за рахунок приєднання “чужих” електронів. Тому більше приймати не можна, а є лише змога віддавати електрони, тобти виконувати роль відновника;

3) атоми неметалів з максимальним ступенем окислення у сполуках – тільки окисники: (окисник) $S^{6+} + 2e \rightarrow S^{4+}$.

В цьому випадку максимальний ступінь окислення елемента характеризує такий стан атому, коли він вже віддав всі електрони зовнішнього енергетичного рівня іншим атомам молекули, і тому більше віддавати нічого (немає змоги бути відновником), а можна лише приймати електрони, тобто бути окисником.

В інших випадках окисні та відновні властивості реагуючих речовин (атомів, йонів, молекул) оцінюють якісно або напівякісно шляхом порівняння властивостей реагентів з урахуванням таких закономірностей:

1) як правило, чим більше електронів має атом на зовнішньому енергетичному рівні та чим ближче вони розташовані до ядра, тим сильніше виражена окисна здатність елемента у реакції;

2) у межах періоду із збільшенням порядкового номеру елементів їх відновні властивості зменшуються, а окислювальні – посилюються. Тому найсильніші відновники лужні та лужноземельні метали, що розпочинають періоди, а найсильніші окисники – атоми галогенів, кисень, сульфур;

3) відновні властивості елементів зростають у межах головних підгруп зверху вниз, а в побічних підгрупах часто – навпаки;

4) окисна здатність елементів збільшується по мірі зростання їх електронегативності. Так, для неметалів можна скласти такий ряд зростання їх окисної активності: **B < As < P < Se < C < I < S < Br < N < Cl < O < F**.

Приклади речовин, що є типовими окисниками та відновниками в реакціях, наведено в таблиці 4. Крім того, виходячи з будови атомів хімічних елементів, є можливість визначити всі характерні ступені їх окислення і, порівнявши їх, скласти прогноз окисно-відновних властивостей елемента в тій чи іншій сполуці.

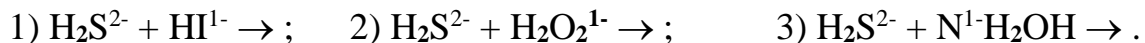
Таблиця 4. Приклади типових окисників та відновників

Переважаюча функція елемента в ОВ-реакції	Типи атомів, молекул чи іонів	Характерні ознаки, що зумовлюють виконання функції елемента в ОВ-реакції
Окисник	Більшість неметалів у елементному стані: F ₂ , Cl ₂ , Br ₂ , J ₂ , S, N ₂ , O ₂	Наявність на зовнішньому енергетичному рівні 5-7 електронів, висока спорідненість до електрону, вищі значення електронегативності елемента
Окисник	KMnO ₄ , K ₂ Cr ₂ O ₇ , NaNO ₃ , PbO ₂ , NaBiO ₃ , HClO ₄ , H ₂ SO ₄ (конц.),	Молекули та іони, що містять атоми металів або неметалів з <i>максимальним</i> ступенем окислення, в т.ч. і типові

Переважаюча функція елемента в ОВ-реакції	Типи атомів, молекул чи іонів	Характерні ознаки, що зумовлюють виконання функції елемента в ОВ-реакції
	HNO_3 (конц. і розв.)	кислоти-окисники
Окисник	Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ag^+ , Pb^{2+} , Tl^{3+} , Tl^+ , Co^{2+}	Іони металів, як правило, з максимальним ступенем окислення або проміжним
Відновник	Всі метали у елементному стані: Na, Li, Mg, Zn, Fe, Hg, Mn	Наявність на зовнішньому енергетичному рівні 1-2 електронів, низька спорідненість до електрону, невисокі значення електронегативності елемента
Відновник	Деякі неметали у елементному стані або їх сполуки: H_2 , C, P, B, CO, NO, P_2O_3 , HNO_2 , SO_2	Наявність на зовнішньому енергетичному рівні 1-5 електронів, проміжний ступінь окислення атому в сполуці, наявність в реакції сильнішого окисника
Відновник	LiH , HJ , HBr , HCl , H_2S , NH_3 , PH_3	Сполуки, що містять атоми неметалів з мінімальними ступенями окислення (негативними зарядами)

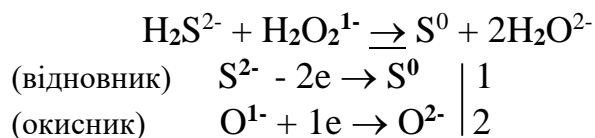
Розглянемо ці положення на таких прикладах.

Приклад 1. Порівнюючи ступені окислення, зробити висновки про принципову можливість протікання таких реакцій:



Визначаємо ступені окислення елементів у кожній із трьох реакцій і порівнюємо їх окислювальні та відновні властивості. У першому випадку сульфур і йод мають мінімальні (найнижчі) ступені окислення, а тому обидва ці елементи здатні проявляти тільки відновні властивості і реакція між цими речовинами неможлива.

Порівняння ступенів окислення елементів у другому випадку приводить до наступного висновку: сульфур у складі сірководню може бути тільки відновником (найнижчий ступінь окислення 2-); кисень у складі гідроген пероксиду має ступінь окислення 1- (проміжне положення), що дозволяє йому віддавати або приєднувати 1 електрон і тим самим виконувати функції відновника чи окисника. Тому при взаємодії із сірководнем гідроген пероксид буде виявляти властивості окисника і реакція повинна проходити за таким рівнянням:



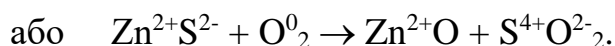
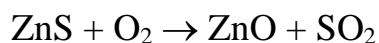
Основні правила складання рівнянь окисно-відновних реакцій

Найбільш поширеними способами складання рівнянь окисно-відновних реакцій (передбачення продуктів та підбір коефіцієнтів) є: 1) *метод електронного балансу* та 2) *йонно-електронний метод* або *метод півреакцій*.

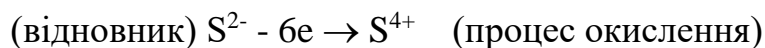
Оволодіння процесом складання рівнянь окисно-відновних реакцій *методом електронного балансу* передбачає два методичних етапи: 1) реакції, для яких відомі формули всіх речовин до і після взаємодії; 2) реакції, в яких відомими є лише вихідні речовини, а продукти потрібно визначати, передбачати тощо.

1. При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій, для яких відомі формули речовин до і після взаємодії, основним моментом є вірне визначення величин ступенів окислення елементів, складання схем півреакцій процесів окислення і відновлення (*схема перерозподілу електронів*), розрахунок коефіцієнтів півреакцій за методом електронного балансу і розставлення коефіцієнтів у рівнянні реакції.

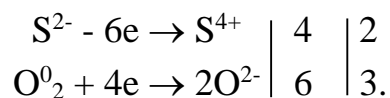
Приклад 2. Під час обпалювання цинк сульфід у реакції має вигляд:



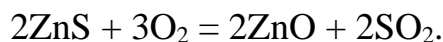
Тобто, під час реакції змінюють ступені окислення атоми сульфуру та кисню, які і представляють півреакції процесів окислення та відновлення у схемі перерозподілу електронів:



Далі здійснюють електронний баланс, виходячи з того, що кількість відданих та прийнятих електронів має бути однаковою. При цьому кількість електронів регулюють коефіцієнтами, що розраховуються за принципом спільного знаменника для двох чисел (кількість електронів у півреакціях):



Коефіцієнт 2 відноситься до атомів сульфуру до і після реакції, а 3 до атомів окисену і з них починають процес зрівняння елементів, а потім підбирають коефіцієнти до атомів металів, гідрогену, якщо вони наявні в реакції:

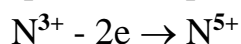


Іноді в реакції можуть брати участь молекули трьох речовин, а внаслідок реакції утворюються молекули нових трьох - чотирьох речовин.

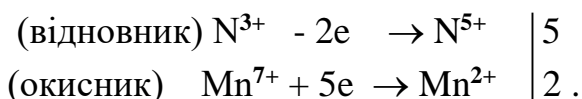
Приклад 3. Записуємо молекулярну схему реакції



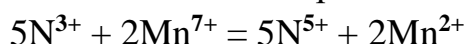
У цій реакції змінюють ступінь окислення нітроген і марганець. До реакції нітроген мав ступінь окислення 3+, а після реакції його ступінь окислення підвищився до 5+. Марганець у молекулі калій перманганату мав ступінь окислення 7+, а після реакції він змінився до 2+. Складаємо для нітрогену і марганцю схеми електронних переходів:



Складаємо електронний баланс:



Спільне найменше кратне між кількістю електронів, що віддав відновник (2) і кількістю електронів, що приєднав окислювач (5), дорівнює 10. Поділимо 10 на 2 і одержимо коефіцієнт в електронному балансі для нітрогену (5). Поділимо 10 на 5 і одержимо коефіцієнт в електронному балансі для марганцю (2). З урахуванням розрахованих множників отримаємо:

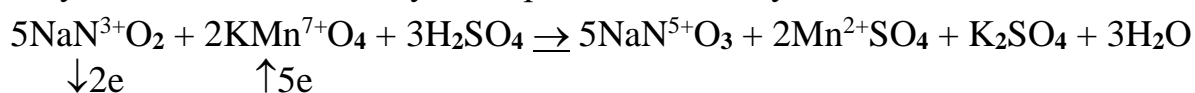


Визначені за електронним балансом коефіцієнти переносимо у схему реакції: $5\text{NaNO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 5\text{NaNO}_3 + 2\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

Зрівнявши кількість аніонів SO_4^{2-} і атомів гідрогену зліва та справа, перевіряємо кількість атомів кисню в лівій та правій частині, і переконавшись у їх рівності, стрілку між лівою та правою частинами замінюємо на знак рівності, перетворюючи схему реакції на рівняння:



Існує інший спосіб запису електронного балансу:



Стрілка, що направлена вниз, вказує на те, що в процесі реакції нітроген (ступінь окислення 3+) в молекулі NaNO_2 втрачає два електрони, виконуючи роль відновника. Навпаки, стрілка, яка спрямована вгору до молекули KMnO_4 , вказує, що марганець (ступінь окислення 7+) під час реакції приєднує п'ять електронів, тобто є окисником. Такий спосіб у порівнянні з «класичним» методом електронного балансу є менш інформативним і може бути рекомендований до використання при наявності більшого досвіду і практики складання окисно-відновних реакцій.

2. Продукти окисно-відновної реакції, якщо вони не вказані в рівнянні, можна з певним ступенем достовірності передбачати, враховуючи аналогії з

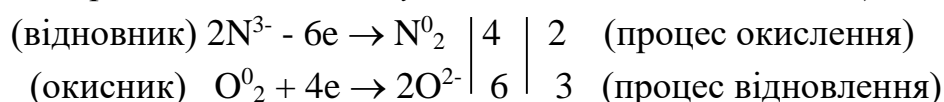
вивченими раніше закономірностями зміни властивостей елементів, речовин тощо. При цьому потрібно послідовно дотримуватись таких рекомендацій:

- 1) визначити ступені окислення всіх атомів у складі реагентів;
- 2) порівнюючи ступені окислення, положення елементів у періодичній таблиці (значення електронегативності) визначають найбільш ймовірний елемент-окисник та елемент-відновник;
- 3) скласти схеми півреакцій окислення та відновлення, дотримуючись таких наближень:
 - а) елемент-окисник характеризується схильністю приймати якомога більше електронів;
 - б) елемент-відновник віддає за можливістю якомога меншу кількість електронів;
 - в) в обох випадках віддача і приєднання електронів мають призводити до утворення продуктів, що найбільш хімічно інертні один до одного;
- 4) розрахувати коефіцієнти до схеми перерозподілу електронів (скласти електронний баланс);
- 5) згідно із схемою перерозподілу електронів до рівняння реакції записати продукт відновлення окисника та продукт окислення відновника, а також речовини, що можуть бути утворені елементами, які не змінювали ступені окислення;
- 6) згідно із електронним балансом розставити у рівнянні реакції коефіцієнти, дотримуючись такої черговості:
 - ✓ окисник – продукт відновлення;
 - ✓ відновник – продукт окислення;
 - ✓ атоми металів, кислотні залишки і гідроксильні групи, де не було зміни ступенів окислення елементів;
 - ✓ атоми водню;
 - ✓ атоми кисню.

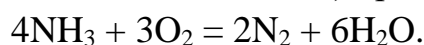
Приклад 4. $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow$

- Визначаємо ступені окислення елементів: $\text{N}^{3-}\text{H}_3^+ + \text{O}^0_2 \rightarrow$;
- Аналізуючи елементи за ступенями окислення приходимо до висновку, що N^{3-} може бути лише відновником (*мінімальний ступінь окислення*), H^+ - лише окисником (*максимальний*), а O^0 – і окисником і відновником (*проміжний*). Шляхом порівняння електронегативності елементів (положення у періодичній таблиці) визначаємо, що окисником буде O^0 , а відновником N^{3-} ;

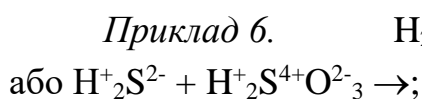
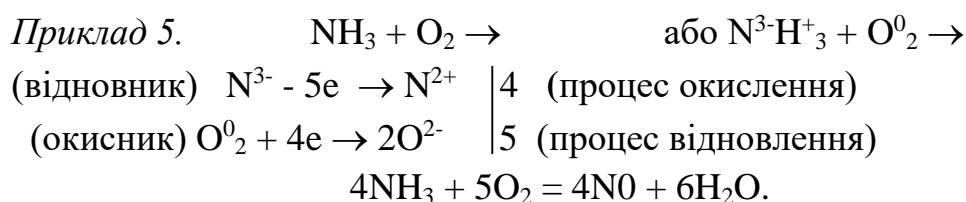
- Складаємо схему перерозподілу електронів, враховуючи, що O^0 (6 група, 6 електронів на зовнішньому енергетичному рівні в елементному стані) може прийняти 2 електрони до завершення зовнішнього енергетичного рівня, а N^{3-} (в цьому стані 8 електронів на зовнішньому енергетичному рівні) може теоретично послідовно віддавати 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 і 8 електронів, перетворюючись відповідно у N^{2-} , N^{1-} , N^0 , N^{1+} , N^{2+} , N^{3+} , N^{4+} , N^{5+} . При цьому найбільшу хімічну інертність до кисню і водню має N^0 (складова частина повітря, яка в звичайних умовах з киснем не взаємодіє).



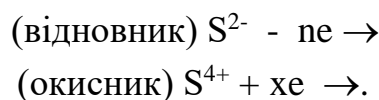
- Згідно зі схемою перерозподілу електронів записуємо до рівняння реакції продукти (N^0_2 та H_2O як об'єднання O^{2-} та H^+) і розставляємо коефіцієнти:



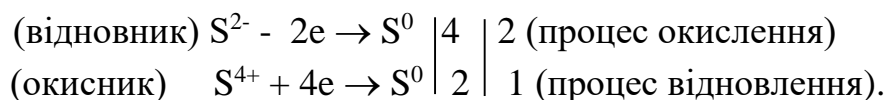
В спеціальних умовах (при наявності каталізатора) відновлення N^{3-} іде глибше до N^{2+} .



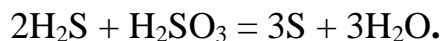
Мінімальний ступінь окислення мають O^{2-} та S^{2-} і тому можуть бути лише відновниками, *максимальний* - H^+ і він може відігравати лише роль окисника, *проміжний* ступінь окислення у S^{4+} - здатна бути і окисником і відновником. За електронегативністю Н (2,1), О (3,5), S (2,5) відновником буде S^{2-} , а окисником S^{4+} , а тому:



На основі електронної будови зовнішнього енергетичного рівня атома сульфуру у незбудженому та збуджених станах можна передбачити для нього такі можливі ступені окислення як S^{2-} , S^0 , S^{2+} , S^{4+} , S^{6+} . При цьому хімічно найстійкішим буде стан сульфуру при ступені окислення нуль. Тому процеси окислення і відновлення будуть відбуватися в напрямку утворення S^0 згідно схем:

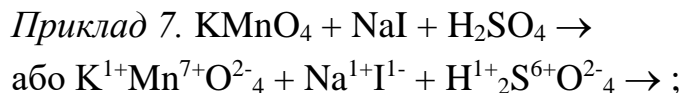


Згідно зі схемою перерозподілу електронів записуємо продукти реакції і розставляємо коефіцієнти:

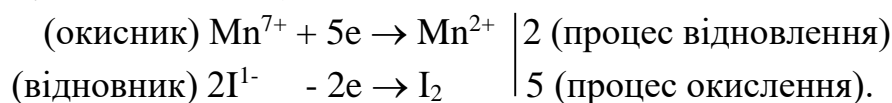


Вплив середовища на хід реакцій окислення-відновлення

Серед окисно-відновних реакцій виділяють групу процесів, де склад продуктів окислення або відновлення залежить від середовища, в якому вони відбуваються. Прикладами таких процесів можуть бути реакції за участю KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (табл. 5).



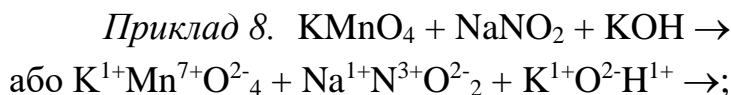
У цій реакції H_2SO_4 визначає кисле середовище і елементи, що входять до її складу, не беруть участі у перерозподілі електронів. Окисником є Mn^{7+} , що в кислому середовищі приймає 7 електронів (табл. 5), а відновником I^{-1} (мінімальний ступінь окислення), який щонайменше віддаватиме 1 електрон:



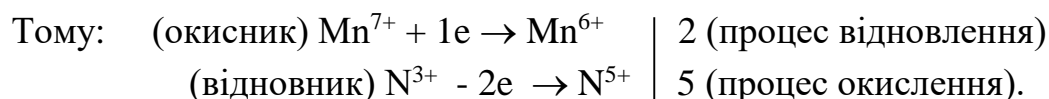
Продукти відновлення або окислення (йони) та атоми, що не змінювали ступенів окислення, умовно зв'язуються в молекули з йонами речовини-середовища: $\text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{MnSO}_4$;



Тому рівняння реакції в цілому з продуктами та коефіцієнтами матиме такий вид: $2\text{KMnO}_4 + 10\text{NaI} + 8\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{MnSO}_4 + 5\text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{Na}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$.



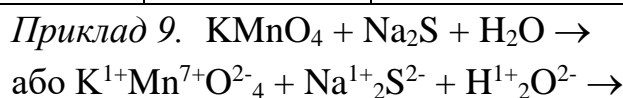
KOH визначає лужне середовище реакції і йони, з яких він складається, не беруть участі у перерозподілі електронів, а використовуються лише для формування молекул продуктів взаємодії. Окислювачем є Mn^{7+} , що в лужному середовищі приймає 1 електрон (табл. 5), а відновником може бути лише N^{3+} (за наявністю двох електронів на зовнішньому енергетичному рівні та за показником електронегативності у порівнянні з O^{2-}).



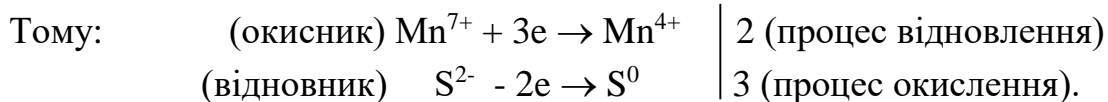
Реакція завершується перетворенням $\text{KMn}^{7+}\text{O}_4$ на $\text{K}_2\text{Mn}^{6+}\text{O}_4$ та $\text{NaN}^{3+}\text{O}_2$ на $\text{NaN}^{5+}\text{O}_3$: $2\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + 2\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Таблиця 5. Вплив середовища на хід окисно-відновних реакцій

Сполука та її функція в ОВ-реакції	Реакційне середовище	Схема півреакції	Типові продукти
Окисник: KMnO ₄	Кисле (H ⁺ , pH < 7)	Mn ⁷⁺ + 5e → Mn ²⁺	Солі Mn ²⁺ та кислотного залишку кислоти, що визначає середовище
Окисник: KMnO ₄	Лужне (OH ⁻ , pH > 7)	Mn ⁷⁺ + 1e → Mn ⁶⁺	Солі марганцевистої кислоти (H ₂ MnO ₄) і лугу, що визначає середовище
Окисник: KMnO ₄	Нейтральне (H ₂ O)	Mn ⁷⁺ + 3e → Mn ⁴⁺	MnO ₂
Окисник: MnO ₂	Кисле (H ⁺ , pH < 7)	Mn ⁴⁺ + 2e → Mn ²⁺	Солі Mn ²⁺ та кислотного залишку кислоти, що визначає середовище
Окисник: K ₂ Cr ₂ O ₇	Кисле (H ⁺ , pH < 7)	Cr ⁶⁺ + 3e → Cr ³⁺	Солі Cr ³⁺ та кислотного залишку кислоти, що визначає середовище
Окисник: H ₂ O ₂	Кисле (H ⁺ , pH < 7)	O ¹⁻ + 1e → O ²⁻	H ₂ O
Відновник: сполуки Cr ³⁺	Лужне (OH ⁻ , pH > 7)	Cr ³⁺ - 3e → Cr ⁶⁺	Солі хромової кислоти (H ₂ CrO ₄) та лугу, що визначає середовище
Відновник: Амфотерні метали в елементному стані Zn, Al, Be	Лужне (OH ⁻ , pH > 7)	Zn ⁰ - 2e → Zn ²⁺ Al ⁰ - 3e → Al ³⁺ Be ⁰ - 2e → Be ²⁺	Солі лугу з аніоном [Zn(OH) ₄] ²⁻ Солі лугу з аніоном [Al(OH) ₆] ³⁻ Солі лугу з аніоном [Be(OH) ₄] ²⁻



H₂O визначає нейтральне середовище реакції і йони, з яких вона складається, не беруть участі у перерозподілі електронів, а використовуються лише для формування молекул продуктів взаємодії реагентів. Окисником є Mn⁷⁺, що в нейтральному середовищі приймає 3 електрони, а відновником може бути лише S²⁻ (мінімальний ступінь окислення).



Реакція завершується перетворенням KMn⁷⁺O₄ на Mn⁴⁺O₂ та зв'язуванням йонів K¹⁺ і Na¹⁺ йонами гідрогену та кисню в молекули відповідних гідроксидів:

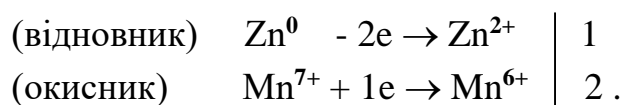
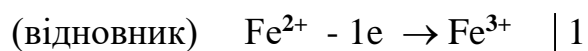
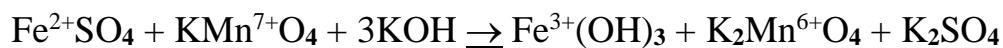


Найчастіше для створення в розчині кислого середовища використовують сульфатну кислоту. Нітратну кислоту недоцільно вживати, тому що вона сама є

окисником, а хлоридна кислота – відновником. Для досягнення в розчинах лужного середовища використовують гідроксиди натрію або калію.

Якщо у лужному середовищі роль відновника виконують метали або їх солі, можливе утворення осадів малорозчинних гідроксидів або солей кислот відповідних амфотерних металів.

Приклад 10:



Деякі окисно-відновні реакції є оборотними.

При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій з урахуванням середовища необхідно додержуватися таких правил:

1. Якщо продукти реакції містять більше кисню, ніж вихідні компоненти, то поповнення киснем у кислих і нейтральних розчинах відбувається за рахунок води, а в лужних розчинах за рахунок OH^- -групи;

2. У кислому або нейтральному середовищі метали із ступенями окислення 1+, 2+, 3+ з кислотними залишками утворюють солі;

3. У лужному середовищі йони металів, що утворюють малорозчинні гідроксиди, знаходяться в осаді;

4. Амфотерні елементи в лужному середовищі утворюють солі і входять до складу аніонів (K_3AlO_3 , Na_2ZnO_2 тощо).

Питання для самопідготовки

1. У чому різниця між поняттями “ступінь окислення елемента” та “валентність”?
2. Визначити ступінь окислення:
 - а) нітрогену у сполуках NH_4Cl ; NH_3 ; N_2H_4 ; NH_2OH ; HN_3 ; N_2 ; N_2O ; NO ; N_2O_5 ; HNO_2 ; HNO_3 ;
 - б) сульфуру в сполуках H_2S ; S ; SO ; SO_2 ; H_2SO_4 ; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$;
 - в) йоду в сполуках PI_3 ; I_2 ; HI ; KIO_3 ; I_2O_5 ;
 - г) фосфору в сполуках PH_3 ; KH_2PO_2 ; $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; $\text{Na}_3\text{HP}_2\text{O}_7$;
 - д) марганцю в сполуках $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$; MnO_2 ; Mn_3O_4 ; BaMnO_4 ; NH_4MnO_4 .

3. Дати визначення поняттям “окисник”, “відновник”, “процес окислення”, “процес відновлення”.
4. Як змінюється ступінь окислення елемента, який:
 - а) зазнав окислення (є відновником);
 - б) є окисником (відновився)?
5. Вказати в II, III, IV, V періодах періодичної системи хімічних елементів Д.І. Менделєєва найсильніші окисники та відновники.
6. Який ступінь окислення повинен мати елемент, щоб бути і окисником, і відновником (наприклад, S, N, P, Cr, Cl, Pb)?
7. Які з наведених сполук здатні виявляти властивості:
 - а) окисника;
 - б) відновника;
 - в) і окисника, і відновника (мати двоїсту функцію):
HI, HNO₃; SO₂; KMnO₄; HClO; Cl₂O₇; CrO₃; MnO₂; H₂S; Cl₂; K₂Cr₂O₇?
8. Визначити ступені окислення атомів елементів у молекулах таких сполук:
 - 1) CO₂, H₂CO₃, HCOOH, CH₃COOH, H₂C₂O₄.
 - 2) HNO₃, HNO₂, N₂O₄, NO₂, N₂O
 - 3) NH₃, N₂H₄, NH₂OH, N₂, HNO₂
 - 4) H₂S, H₂SO₃, H₂SO₄, FeS₂, Al₂S₃
 - 5) H₃PO₄, H₃PO₃, PCl₃, P₂O₅, H₄P₂O₇
 - 6) HClO₄, Ca(ClO)₂, KClO₃, NaClO₂, KCl
 - 7) CrO, K₃CrO₃, NaCrO₂, BaCrO₄, K₂Cr₂O₇.
9. Розставити коефіцієнти у рівняннях реакцій методом електронного балансу. Вказати, яка речовина є окисником, а яка – відновником:
 - 1) Ca + HNO₃ → Ca(NO₃)₂ + N₂O + H₂O
 - 2) K₂S + HNO₃ → S + NO₂ + KNO₃ + H₂O
 - 3) NaCrO₂ + Br₂ + NaOH → Na₂CrO₄ + NaBr + H₂O
 - 4) HI + KMnO₄ + H₂SO₄ → I₂ + MnSO₄ + K₂SO₄ + H₂O
 - 5) Ag + H₂S + O₂ → Ag₂S + H₂O
 - 6) B + HNO₃ → H₃BO₃ + NO₂
 - 7) Na₂SO₄ + SiO₂ + C → Na₂SiO₃ + SO₂ + CO₂
 - 8) PbO₂ + MnSO₄ + H₂SO₄ → PbSO₄ + HMnO₄ + H₂O
 - 9) KMnO₄ + Na₂SO₃ + H₂SO₄ → MnSO₄ + Na₂SO₄ + K₂SO₄ + H₂O
 - 10) KMnO₄ + Na₂SO₃ + H₂O → MnO₂ + Na₂SO₄ + KOH
 - 11) KMnO₄ + Na₂SO₃ + KOH → K₂MnO₄ + Na₂SO₄ + H₂O
 - 12) KCrO₂ + KClO₃ + KOH → K₂CrO₄ + KCl + H₂O
 - 13) K₂Cr₂O₇ + HCl → CrCl₃ + KCl + Cl₂ + H₂O

- 14) $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- 15) $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 16) $\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{NO}$
- 17) $\text{KClO} \rightarrow \text{KClO}_3 + \text{KCl}$
- 18) $\text{H}_3\text{PO}_3 \rightarrow \text{PH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$
- 19) $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$
- 20) $\text{HCl} + \text{KClO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$

10. Визначити продукти реакцій, скласти схему електронного балансу, вказати окисник та відновник, урівняти реакції:

- 1) $\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 2) $\text{KI} + \text{KIO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 3) $\text{HNO}_3 \rightarrow$
- 4) $\text{HClO}_4 \rightarrow$
- 5) $\text{KBiO}_3 + \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 6) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \rightarrow$
- 7) $\text{CaS} + \text{HNO}_3 \rightarrow$
- 8) $\text{FeSO}_4 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 9) $\text{Na}_2\text{S} + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 10) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- 11) $\text{Zn} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$

Вправи і досліді до виконання лабораторної роботи №7.2
Окисно-відновні реакції

Дослід 1. Вплив реакції середовища на окисно-відновні процеси.

У три пробірки помістити по 2-3 краплі розчину KMnO_4 . У першу додати 1-2 краплі розчину сульфатної кислоти, в другу – 3-4 краплі дистильованої води, в третю – 2-3 краплі розчину лугу (KOH чи NaOH). Чи змінюється при цьому колір розчину KMnO_4 ?

Потім у кожену пробірку додати декілька кристалів (на кінчику шпателью) твердого сульфату натрію або калію. Які явища при цьому відбуваються в кожній пробірці? Написати рівняння відповідних реакцій, скласти схеми перерозподілу електронів, вказати окисник та відновник за формою:

РІВНЯННЯ	$\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$ $\text{Mn}^{7+} + ne \rightarrow \text{Mn}^{(7-n)+}$
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 2. Окисно-відновні властивості сполук хрому.

У пробірку помістити 2-3 краплі розчину біхромату калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, додати 2-3 краплі розчину сульфатної кислоти, додати декілька кристалів (на кінчику шпателью) твердого сульфату натрію чи калію. Відмітити зміну кольору розчину. Написати рівняння, скласти схему перерозподілу електронів, вказати окисник та відновник за формою:

РІВНЯННЯ	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_3 \rightarrow$
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

У другу пробірку помістити 1-2 краплі розчину лугу (KOH чи NaOH), по краплям додати розчин хром(III) сульфату до утворення осаду. Відмітити колір осаду. Додати туди ж знову розчину лугу (KOH чи NaOH) до розчинення осаду, після цього – 3-4 краплі 10%-ного розчину гідроген пероксиду H_2O_2 , підігріти суміш на водяній бані 2-3 хвилини. Як змінився колір розчину? Скласти рівняння реакцій, що відповідають перетворенням $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{CrO}_2^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$. До окисно-відновного процесу скласти схему перерозподілу електронів, вказати окисник та відновник за формою:

РІВНЯННЯ	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{KOH} \rightarrow$ $\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{KOH} \rightarrow$
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 3. Відновні властивості йонів металів з нижчим ступенем окиснення.

До 2-3 крапель розчину амоній роданіду NH_4SCN додати 1-2 краплі розчину хлориду чи сульфату заліза(III). Відзначити колір утвореного розчину. Далі краплями до нього додати розчин хлориду олова(II) до повного знебарвлення. Скласти рівняння реакцій, що при цьому відбуваються; до окисно-відновного процесу скласти схему перерозподілу електронів, вказати окисник та відновник за формою:

РІВНЯННЯ	$\text{NH}_4\text{SCN} + \text{FeCl}_3 \rightarrow$
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 4. Окислювально-відновні реакції диспропорціонування або дисмутації

У пробірку взяти 5—6 крапель 10% розчину H_2O_2 і закрити пробкою. За допомогою тліючої скіпки показати, що гідроген пероксид в цих умовах не розкладається. Далі на кінці шпателя внести в пробірку марганцю діоксид, який виконує роль каталізатора (2-3 крихти). Знову внести тліючу скіпку. Чому скіпка спалахнула? Написати рівняння реакції, скласти схему електронного балансу і підібрати коефіцієнти. Який елемент є окислювачем і який відновником?

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 5. Окислювальні властивості галогенів

Налити у пробірку 4-5 крапель сірководневої води (розчин H_2S у воді) і додати 3-4 краплі йодної води (розчин I_2 у воді). Чому знебарвився розчин йоду і утворився осад сірки? Написати рівняння реакції, скласти схему електронного балансу і підібрати коефіцієнти.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 6. Окислення йонів I^- йонами Fe^{3+}

У пробірку налити 5-7 крапель розчину FeCl_3 , додати 3-4 краплі безбарвного розчину KI . Розвести суміш 15-20 краплями дистильованої води і влити 1-2 краплі розчину крохмалю. Поява синього забарвлення свідчить про утворення в розчині вільного йоду. Як це пояснити? Написати рівняння реакції, скласти схему електронного балансу і підібрати коефіцієнти.

Тема лабораторної роботи 8.1 Вивчення окисно-відновних гальванічних систем (Електрохімія. Окисно-відновні реакції за участю електричного струму).

Що треба знати:

- 1) основні поняття електрохімії та її завдання;
- 2) електрорушійні сили хімічного походження;
- 3) поняття зовнішньої електрорушійної сили в електрохімічних системах;
- 4) поняття окислювально-відновних потенціалів;
- 5) електрохімічні джерела струму (елементи).

Що треба вміти:

- 1) визначати напрямок окислювально-відновних реакцій у водних розчинах;
- 2) визначати кількісну характеристику хімічних властивостей металів за рядом напруг на підставі стандартних потенціалів;
- 3) розраховувати електрорушійну силу гальванічних елементів;

Електрохімія та її завдання

Всі галузі (розділи) хімії пронизані явищами, що мають електричну природу. Сюди відносяться такі найважливіші процеси як утворення внутрішньомолекулярних зв'язків, окислювально-відновні реакції, явища гідратації, іонізації в розчинах, комплексоутворення тощо.

Електрохімія вивчає хімічні реакції, які безпосередньо пов'язані із спрямованим переміщенням електричних зарядів – електронів. Електрохімічні реакції мають такі особливості: 1) вони відносяться до окисно-відновних процесів; 2) під час їх перебігу спостерігається взаємоперетворення електричної і хімічної енергії.

Тому електрохімія – розділ хімії, присвячений вивченню:

а) явищ виникнення електричного струму внаслідок окислювально-відновних реакцій на електродах;

б) хімічних процесів, обумовлених дією електричного струму на речовини.

В зв'язку з цим електрохімію можна поділити на два основних розділи:

1. Вивчення хімічних джерел електричної енергії (електрорушійні сили хімічного походження – гальванічні елементи, акумулятори);
2. Вивчення дії електричного струму (зовнішня електрорушійна сила) на хімічні системи. Сюди відноситься електроліз, гальванотехніка.

Напрямок окислювально-відновних реакцій у водних розчинах.

Окислювально-відновні потенціали

Переважає більшість окислювально-відновних процесів відбувається у водних розчинах. Якісний та кількісний аналіз таких реакцій не потребує

визначення термодинамічних функцій (ΔH , S , ΔG), а замість них використовується поняття окислювально-відновних потенціалів (ОВП).

Використовуючи уявлення про єдиний окислювально-відновний процес як сукупність двох напівреакцій – окислення та відновлення, зміну вільної енергії Гіббса в окислювально-відновній реакції (ОВР) можна уявити як алгебраїчну суму:

$$\Delta G = \Delta G_{\text{окисл.}} + \Delta G_{\text{відн.}},$$

де $\Delta G_{\text{окисл.}}$ і $\Delta G_{\text{відн.}}$ відображують зміну вільної енергії відповідно у півреакціях окислення і відновлення. Враховуючи, що під час окислення вільна енергія завжди підвищується ($\Delta G_{\text{окисл.}} > 0$), а за відновлення – знижується ($\Delta G_{\text{відн.}} < 0$) в цілому ОВР буде відбуватися лише тоді, коли підвищення вільної енергії при окисненні буде менше зниження вільної енергії при відновленні, тобто при умові: $\Delta G_{\text{окисл.}} < \Delta G_{\text{відн.}}$ (за абсолютними значеннями).

Під час аналізу ОВР використовують для кожної півреакції не значення $\Delta G_{\text{окисл.}}$ або $\Delta G_{\text{відн.}}$, а окислювальні потенціали окислювача $E_{\text{окисл}}$ і відновника

$$E_{\text{відн.}}, \text{ що вимірюються в вольтах: } E_{\text{окисл}} = -\frac{\Delta G_{\text{окисл.}}}{nF}; \quad E_{\text{відн.}} = -\frac{\Delta G_{\text{відн.}}}{nF},$$

де F – константа Фарадея, яка рівна $96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$; n – кількість електронів, які беруть участь в окислювально-відновному процесі.

Зміна вільної енергії (ΔG) в окислювально-відновному процесі може бути подана як різниця окислювальних потенціалів окислювача та відновника. Тобто, $-\Delta G = nF \cdot \Delta E$ де $\Delta E = E_{\text{окисл}} - E_{\text{відн.}}$.

Таким чином зроблено перехід від хімічної термодинаміки з її функціями (ΔH , S , ΔG) до термінів і параметрів термодинаміки електрохімічної.

Окислювально-відновний процес може відбуватися якщо $\Delta E > 0$ ($\Delta G < 0$) і рівновага зміщується зліва направо тим сильніше, чим більше за своїм значенням ΔE ; у випадку $\Delta E < 0$ ($\Delta G > 0$) окислювально-відновний процес є неможливим.

Співвідношення між ΔE і константою рівноваги окислювально-відновної реакції можна записати як: $\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln K$, або при переході до десятинних

$$\text{логарифмів: } E = \frac{2,3RT}{nF} \lg K.$$

Механізм виникнення електродних потенціалів металів

У вузлах кристалічної решітки металів розташовані відповідні катіони металів і нейтральні атоми між якими вільно рухаються електрони. Цей стан динамічної рівноваги можна зобразити рівнянням: $\text{Me} \rightleftharpoons \text{Me}^{n+} + n\text{e}$, де Me – атом металу, Me^{n+} – іон металу в кристалі, n – заряд йону.

При занурюванні металевої пластинки (електроду) у воду іони з її поверхневого шару під дією полярних молекул води відриваються і гідратованими переходять у розчин. В результаті такого переходу вода стає розчином з позитивним зарядом, а пластинка набуває негативного заряду за рахунок надлишку електронів.

Поступово зростає від'ємний заряд металевої пластинки і відповідно позитивний заряд розчину. Подальше розчинення металу починає гальмуватися накопиченням катіонів металу у розчині. З часом встановлюється рухома рівновага, яку можна зобразити у вигляді:



Стан рівноваги залежить від активності металу і, відповідно, концентрації його іонів у розчині. У випадку активних металів (Mg, Zn, Fe) значна кількість іонів переходить у розчин (рис. 1 а), тобто відбувається процес окислення. Із збільшенням концентрації катіонів у розчині все більшого значення набуває зворотній процес – відновлення іонів металів (рис. 1 б).

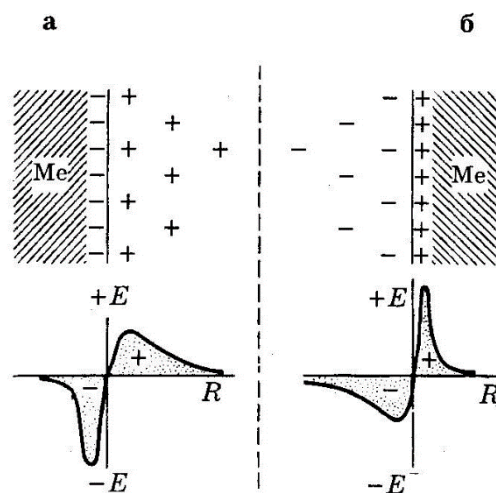


Рис. 1 – Механізм виникнення потенціалів металів

Електростатичне притягання між катіонами в розчині і надлишком електронів на металевій пластинці утворює так званий *подвійний електричний шар*. Внаслідок цього на границі між металом і розчином виникає певна різниця потенціалів (по аналогії з плоским конденсатором). Різниця потенціалів що виникає між металом і водним середовищем що його оточує має назву *електродного потенціалу*.

При занурюванні металевої пластинки не у воду, а в розчин солі цього металу рівновага зміщується вліво і стан рівноваги буде встановлюватися за іншої різниці потенціалів. Метали, іони яких мають високу здатність переходити у розчин, все одно будуть заряджатися і в розчині солі негативно, але у меншій мірі, ніж у чистій воді.

Для малоактивних металів концентрація іонів у розчині в стані рівноваги буде досить малою. Якщо такий метал занурити у розчин солі з високою концентрацією його іонів, то катіони, що знаходяться у розчині, будуть виділятися на металі і, коли встановиться стан рівноваги, металева пластинка буде мати позитивний заряд, а розчин – негативний внаслідок надлишку аніонів солі (рис. 1 б): $\text{Me}^{n+} \cdot m(\text{H}_2\text{O}) + n\bar{e} \rightleftharpoons \text{Me} + m\text{H}_2\text{O}$.

І в цьому випадку на границі метал – розчин виникає подвійний електричний шар, і, як наслідок, певна різниця потенціалів.

Таким чином, якщо переважає процес переходу йонів у розчин, електрод набуває негативного (від’ємного) заряду. У випадку виділення йонів металу із розчину електрод стає позитивно зарядженим. Величина і знак заряду залежать від того, який вид енергії буде переважаючим: енергія гідратації чи енергія кристалічної решітки. Якщо енергія гідратації більша йони переходять у розчин і відбувається процес окислення. Якщо більша енергія кристалічної решітки йони металу відновлюються.

Потенціал кожного електроду залежить від природи металу, концентрації його йонів у розчині, температури. Якщо метал занурено у розчин його солі, що містить 1 моль/л металу (активність якого $a \approx 1$) електродний потенціал буде сталою величиною за даної температури. Для 25°C такий потенціал має назву нормального або стандартного електродного потенціалу.

Стандартні електродні потенціали металів. Виміряти абсолютне значення електродного потенціалу неможливо, тому вимірюють відносно його значення у порівнянні до стандартного водневого електроду, який складається з платинової пластини, що електролітично покрита шаром платинової черні для збільшення поверхні електроду і покращення адсорбції водню на його поверхні. Платину занурюють у 1 М розчин сірчаної кислоти, в який під тиском $1,01 \cdot 10^5$ Па пропускають водень. Активність іонів водню у такому розчині дорівнює 1 моль/л. Величина потенціалу такого водневого електроду умовно при 25°C (298К) прийнято за нуль.

При насичуванні платини воднем на її поверхні встановлюється рівновага $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}$, а на границі електроду з розчином – рівновага: $\text{H}^0 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \bar{e}$.

Сумарний процес можна виразити так: $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$.

Схематично водневий електрод позначають $2\text{H}^+/\text{H}_2$, Pt, де вертикальна риска позначає поверхню розділу фаз, а потенціал такого електроду позначають $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$.

Коли водневий електрод поєднується з електродом, що окислюється легше за водень, на ньому відбувається процес відновлення йонів водню:



Щоб кількісно характеризувати хімічну активність металів (здатність віддавати електрони) вимірюють їх електродні потенціали за стандартних умов. Для цього складають гальванічний елемент із стандартного водневого електрода і будь-якого металевого електрода у 1М розчині його солі (активна концентрація іонів металу повинна дорівнювати 1 моль/л, температура 25°C) і

вимірюють його електрорушійну силу – е.р.с. Схема вимірювання подано на рис. 2.

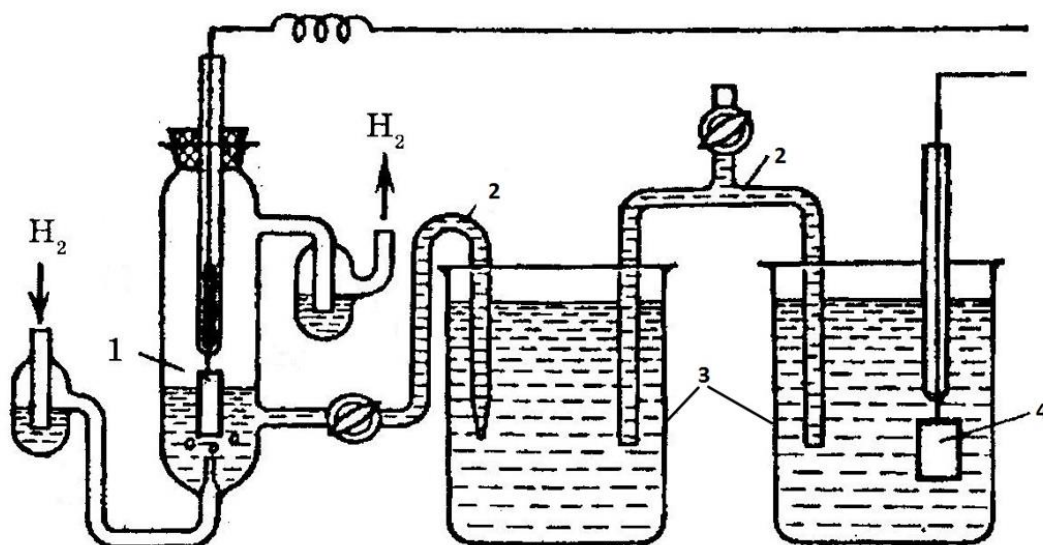
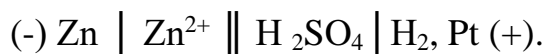


Рис. 2 – Схема визначення стандартних потенціалів металів

1 – платинова пластина; 2 – сифон; 3 – 1 М розчин солі металу; 4 – металевий електрод, для якого вимірюють потенціал.

Е.р.с. такого гальванічного елемента складає різницю потенціалів водневого і металевого електродів: $E.p.c. = E_{2H^+/H_2}^0 - E_{Me^{2+}/Me}^0$.

Оскільки $E_{2H^+/H_2}^0 = 0$, то е.р.с. = $E_{Me^{n+}/Me}^0$ і являє собою стандартний електродний потенціал даного металу. Наприклад, для вимірювання стандартного електродного потенціалу цинку складають гальванічний елемент з стандартного водневого електроду і цинкового електроду в стандартних умовах ($a \approx 1$ моль/л, температура 25^0 С) і вимірюється е.р.с. Позначається цей гальванічний елемент так:



В такому елементі відбувається реакція: $Zn + 2H^+ \rightleftharpoons Zn^{2+} + H_2$.

Електрони від цинку у зовнішньому ланцюгу спрямовані до водневого електроду. Значення стандартного цинкового електроду дорівнює $-0,76$ В.

Якщо зібрати мідно-водневий гальванічний елемент у стандартних умовах $(-)Pt, H_2 \mid H_2SO_4 \parallel Cu^{2+} \mid Cu(+)$ і виміряти його е.р.с., то вона буде складати $+0,34$ В, тобто стандартний потенціал міді буде $+0,34$ В. В такому гальванічному елементі електрони у зовнішньому ланцюгу будуть спрямовані до міді і відбуватиметься реакція: $Cu^{2+} + H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + Cu$.

Наведені приклади свідчать про те що значення стандартних потенціалів металів, які спрямовують електрони до водневого електроду, мають знак “мінус”, а ті, що приймають електрони від водню, – знак “плюс”.

Метали, що розміщені один за одним по мірі зростання алгебраїчного значення їх стандартних електронних потенціалів утворюють *ряд стандартних електродних потенціалів* або *ряд напруг металів* (співпадає з так званим рядом активності металів):

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Na, La, Ce, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Se, Cd, Co, Ni, Sn, Pb **и** Sb,
Bi, Cu, Hg, Ag, Pb, Pt, Au.

Числові значення стандартних потенціалів металів подані в таблиці (додаток 11).

З ряду напруг на підставі стандартних потенціалів можна дати кількісну характеристику хімічних властивостей металів:

1. Чим лівіше в ряду напруг знаходиться метал (чим менше значення стандартного потенціалу) тим він більш активний, тим легше окислюється і важче відновлюється із своїх іонів;
2. Кожний метал цього ряду, що не взаємодіє при звичайних умовах з водою, витискує (відновлює) всі наступні (розміщені праворуч) за ним метали із розчинів їх солей;
3. Всі метали, що знаходяться в ряду напруг лівіше водню, витискають (відновлюють) його з розведених кислот, аніони яких не проявляють окислювальних властивостей, а ті що знаходяться правіше водню його не відновлюють;
4. Чим далі розміщені один від одного в ряді напруг два метали, тим більшу е.р.с. буде мати побудований з них біметалічний гальванічний елемент.

Для розрахунку потенціалу металу в залежності від концентрації його іонів у розчині використовують рівняння Нернста:

$$E_{Me} = E_{Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}},$$

де E_{Me} - потенціал металу за даної активності його іонів, В; E_{Me}^0 - стандартний потенціал металу, В; R - універсальна газова стала – 0,0083 кДж · К⁻¹ · моль⁻¹; T - температура, К; n - заряд іону металу; F - число Фарадея, 96485 Кл · моль⁻¹; $a_{Me^{n+}}$ - активність іонів металу у розчині.

Для розведених розчинів активність з достатнім наближенням може бути змінена на концентрацію іонів металу в розчині:

$$a_{Me^{n+}} \approx [Me^{n+}].$$

Врахувавши всі константи в цьому рівнянні та коефіцієнт перерахунку від натуральних до десяткових логарифмів, рівняння Нернста для температури 25⁰ С набуває вигляду:

$$E_{\text{Me}} = E_{\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}}.$$

Якщо $a_{\text{Me}^{n+}} = [\text{Me}^{n+}] = 1$, то $\frac{0,059}{n} \lg a_{\text{Me}^{n+}} = 0$ і тоді $E_{\text{Me}} = E_{\text{Me}}^0$.

Відомості про величини стандартних потенціалів металів дають змогу визначити можливість взаємодії різних металів з кислотами, аніони яких не виявляють окислювальних властивостей.

Приклад1. Визначити чи буде взаємодіяти кадмій та вісмут з 1 М розчином сірчаної кислоти.

Умовою для протікання реакції металу з кислотою є:

$$\Delta E^0 = E_{\text{окисл.}}^0 - E_{\text{відн.}}^0 > 0.$$

Випишемо з таблиці значення стандартних потенціалів:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0; E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = -0,403\text{В}; E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^0 = +0,205\text{В}.$$

Підраховуємо відповідні різниці потенціалів для пар електродів:

$$\Delta E = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}}^0 = 0 - (-0,403) = +0,403\text{В};$$

$$\Delta E = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - E_{\text{Bi}^{3+}/\text{Bi}}^0 = 0 - (0,205) = -0,205\text{В}.$$

Отже, кадмій буде взаємодіяти з сірчаною кислотою, відновлюючи йони водню ($\Delta E > 0$), а вісмут реагувати не буде ($\Delta E < 0$).

Приклад2. Визначити чи буде взаємодіяти олово з розчинами 1М НСІ; 0,1М НСІ; 0,01М НСІ; 0,001М НСІ та водою?

Випишемо з таблиць значення стандартних потенціалів:

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0; E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,136\text{В}.$$

Проводимо розрахунки ΔE можливих реакцій для кожної концентрації розчинів НСІ:

$$1\text{М НСІ} \quad - \quad \Delta E = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = 0 - (-0,136) = +0,136\text{В};$$

(реакція буде відбуватися, бо $\Delta E > 0$);

$$0,1\text{М НСІ} \quad - \quad E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-1} = -0,059\text{В};$$

$$\Delta E = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^0 = -0,059 - (-0,136) = +0,077\text{В};$$

(реакція буде відбуватися, бо $\Delta E > 0$);

$$0,01\text{М НСІ} \quad - \quad E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = 0 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-2} = -0,118\text{В};$$

$$\Delta E = E_{2H^+/H_2}^0 - E_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,118 - (-0,136) = +0,018V;$$

(реакція буде відбуватися, бо $\Delta E > 0$);

$$0,001M \text{ HCl} - E_{2H^+/H_2} = 0 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-3} = -0,177V;$$

$$\Delta E = E_{2H^+/H_2}^0 - E_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,177 - (-0,136) = -0,044V;$$

(реакція відбуватися не буде, бо $\Delta E < 0$);

H_2O – Розрахуємо концентрацію $[H^+]$ у воді, виходячи з іонного добутку води:

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}; [H^+] = 10^{-7} \text{ моль/дм}^3.$$

$$\text{Тоді } E_{2H^+/H_2} = 0 + \frac{0,059}{1} \lg 10^{-7} = -0,413V;$$

$$\Delta E = E_{2H^+/H_2}^0 - E_{Sn^{2+}/Sn}^0 = -0,413 - (-0,136) = -0,277V;$$

(з водою олово не буде взаємодіяти; $\Delta E < 0$)

Гальванічні елементи. Гальванічний елемент – це система, що складається з двох електродів, занурених у розчини їх солей в якій енергія хімічної реакції (окислювально-відновної) перетворюється в електричну.

Класичним прикладом гальванічного елемента може бути елемент Даніеля. Він складається з мідної та цинкової пластин занурених відповідно у розчини $CuSO_4$ і $ZnSO_4$ (рис. 3). Розчини відокремлені один від одного пористою перегородкою, замість якої можна використати електролітичний ключ (зігнута трубка з насиченим розчином KCl або NH_4NO_3).

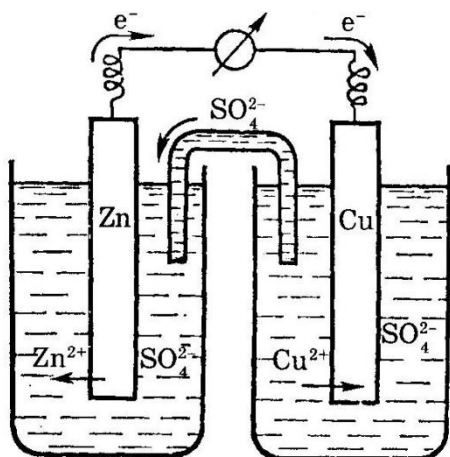


Рис. 3 - Схема руху іонів і електронів у процесі роботи мідно-цинкового гальванічного елемента.

На цинковому електроді в розчині $ZnSO_4$ відбувається окислення атомів цинку (розчинення Zn^0) і цинкова пластина завдяки надлишку електронів набуває від'ємного заряду: $Zn^0 - 2e \rightarrow Zn^{2+}$.

На мідному електроді у розчині $CuSO_4$ відновлюються йони міді (осаджується мідь) і пластина набуває позитивного заряду: $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$.

Якщо пластини з'єднати дротом, то по ньому електрони з цинкової пластини почнуть переходити на мідну. Це порушить рівноважний стан у

подвійних електродних шарах і виникне самовільний процес, при якому цинкова пластина буде продовжувати розчинятись, а електрони що звільняються будуть переходити по дроту до мідної пластини і відновлювати катіони міді.

Сульфат – йони, що звільняються у розчині CuSO_4 , і зайві йони цинку в розчині ZnSO_4 через пористу перегородку будуть переміщуватися назустріч один одному, підтримуючи електронейтральність розчинів.

Сумарний окислювально-відновний процес, що відбувається у цинк – мідному елементі можна записати так: $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{Cu} + \text{ZnSO}_4$
або в іонному виді: $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$.

Ця реакція має відбуватися зліва направо до тих пір доки повністю не розчиниться цинкова пластина. Але вона (реакція) може стати зворотною, якщо пропускати електричний струм від зовнішнього джерела у протилежному напрямі.

Електрод, на якому відбувається процес окислення, має назву *анод* (Zn), а електрод, на якому відбувається процес відновлення – *катод* (Cu). Анод позначається знаком “мінус”, а катод – знаком “плюс”.

Гальванічний елемент записують у вигляді схеми:



або за ще більш скороченим варіантом:



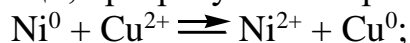
При цьому зліва записують електрод з від’ємним потенціалом, справа – з позитивним. Однією вертикально рисою відокремлюють метали від розчинів їх солей, а розчини розділяють двома рисками.

Електрорушійна сила (е.р.с.) гальванічного елемента.

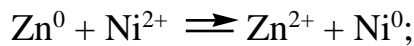
Необхідною умовою роботи гальванічного елемента – є різниця потенціалів між його електродами. Ця різниця має назву *електрорушійної сили* гальванічного елемента – е.р.с. Електрорушійну силу будь-якого біметалічного елемента визначають як різницю його електродних потенціалів. При цьому від величини потенціалу катода віднімають величину потенціалу анода. У випадку мідно-цинкового гальванічного елемента, в якому метали знаходяться у одно молярних розчинах їх солей, е.р.с. дорівнює різниці між стандартними потенціалами міді і цинку:

$$\text{е.р.с.} = \Delta E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 = +0,337 - (-0,763) = 1,10\text{В.}$$

Слід відзначити, що е.р.с. гальванічних елементів, як і всі хімічні реакції, мають адитивні властивості. Наприклад, візьмемо два елементи, в яких відбуваються відповідні реакції, і розрахуємо їх е.р.с.:



$$e.p.c. = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 - E_{Ni^{2+}/Ni}^0 = +0,337 - (-0,250) = 0,587 \text{ В};$$



$$e.p.c. = E_{Ni^{2+}/Ni}^0 - E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,250 - (-0,763) = 0,513 \text{ В}.$$



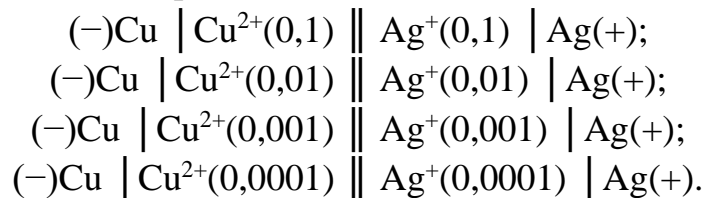
$$e.p.c. = +0,587 + (+0,513);$$



$$e.p.c. = +1,10 \text{ В}.$$

Сума цих двох електрохімічних реакцій дає новий гальванічний елемент Даніеля і його е.р.с. буде дорівнювати сумі е.р.с. попередніх елементів.

Величини стандартних електродних потенціалів і рівняння Нернста дають можливість розраховувати е.р.с. гальванічних елементів у випадках різних концентрацій електролітів. Наприклад, необхідно розрахувати е.р.с. елемента при різних концентраціях електролітів:



Для кожної концентрації за формулою Нернста визначаються електродні потенціали (значення стандартних потенціалів в табл. додатку 8):

$$E_{Cu^{2+}/Cu} = E_{Cu^{2+}/Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[Cu^{2+}]$$

$$E_{Ag^+/Ag} = E_{Ag^+/Ag}^0 + \frac{0,059}{1} \lg[Ag^+]$$

і на їх основі розраховуються е.р.с. елементів за формулою:

$$e.p.c. = E_{Ag^+/Ag} - E_{Cu^{2+}/Cu}$$

Концентрація електроліту, моль/л	$E_{Cu^{2+}/Cu}$	$E_{Ag^+/Ag}$	Е.р.с.
0,1	0,308	0,740	0,432, В
0,01	0,279	0,681	0,402, В
0,001	0,250	0,622	0,372, В
0,0001	0,221	0,563	0,342, В

Аналогічні розрахунки можна проводити і у зворотному напрямку. Якщо необхідно побудувати гальванічний елемент із заданим значенням е.р.с. на основі формули Нернста можна розрахувати необхідну концентрацію електроліту.

Приклад 1. Якою повинна бути концентрація солі цинку у розчині щоб елемент:



$$\text{е.р.с.} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} - E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}.$$

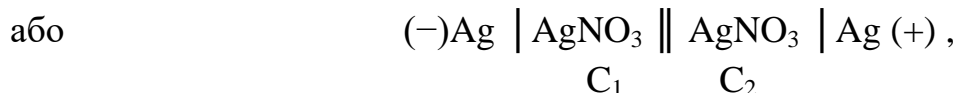
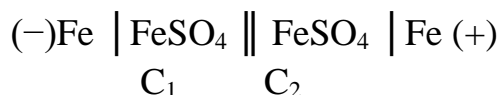
$$\text{Звідси } 1,57 = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} + 2,363. \text{ Отже } E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0,793.$$

$$E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{Zn}^{2+}]. \text{ Тобто } -0,793 = -0,763 + 0,029 \cdot \lg[\text{Zn}^{2+}]$$

$$\text{або } -0,030 = 0,029 \cdot \lg[\text{Zn}^{2+}]. \lg[\text{Zn}^{2+}] \approx -1. \text{ Звідки } [\text{Zn}^{2+}] = 0,1 \text{ моль/л}$$

Необхідну для роботи гальванічного елемента різницю потенціалів можна одержати, використовуючи один і той же розчин різної концентрації і однакові електроди. В цьому випадку гальванічний елемент має назву *концентраційного*, а працює він на принципі зрівнювання концентрацій розчинів.

Прикладом концентраційних гальванічних елементів можуть бути:



де $C_1 < C_2$.

Електрод, що знаходиться у більш розведеному розчині, розчиняється і його йони переходять у розчин. Сам електрод при цьому заряджається від'ємно. На електроді, що занурений у більш концентрований розчин, осаджуються йони металу із розчину і він заряджається позитивно. Таким чином на обох електродах ідуть процеси, що призводять до зрівнювання концентрацій йонів в розчинах. Потенціали електродів мають такі значення:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_1; \quad E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{nF} \ln C_2,$$

де $E_1 = E_2$.

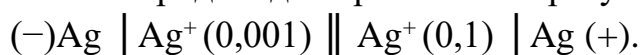
Якщо відняти перше рівняння від другого, одержимо вираз для електрорушійної сили концентраційного елемента:

$$\text{е.р.с.} = E_2 - E_1 = \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_2}{C_1} \quad \text{або} \quad \text{е.р.с.} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_1}{C_2}.$$

Концентраційний елемент буде працювати до тих пір доки концентрації (точніше активності) йонів у розчинах не зрівняються.

З останньої формули витікає, що е.р.с. концентраційного ланцюга пропорційна логарифму відношення йонних концентрацій електроліту у обох напівелементах.

Приклад 2. Складено концентраційний гальванічний елемент з двох срібних електродів і двох розчинів нітрату срібла різної концентрації:

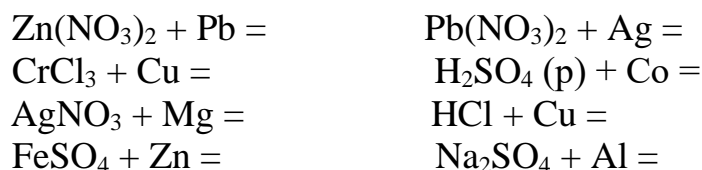


Розрахувати його е.р.с.

$$\text{Розрахунок: е.р.с.} = \frac{0,059}{1} \lg \frac{0,1}{0,001} = 0,118 \text{ В.}$$

Питання для самостійної підготовки.

1. За яких умов визначаються стандартні потенціали металів?
2. Обчислити електродний потенціал цинку в розчині сульфату цинку, якщо активна концентрація іонів цинку у розчині становить 10^{-2} моль/л.
3. За якої концентрації іонів цинку (моль/л) потенціал цинкового електрода буде на 0,015 В меншим, ніж його стандартний електродний потенціал?
4. Електрод з мангану у розчині своєї солі має потенціал $-1,23$ В. Обчислити активну концентрацію іонів мангану.
5. Обчислити електродні потенціали міді в 0,001, 0,01 та 0,1 М розчинах сульфату міді.
6. Використовуючи значення стандартних електродних потенціалів, напишіть молекулярні та іонні рівняння можливих реакцій. Запишіть рівняння переходу електронів:

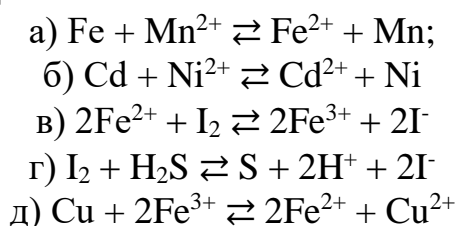


7. Потенціал срібного електрода в розчині нітрату срібла становить 95 % від значення його стандартного електродного потенціалу. Чому дорівнює концентрація (активність) іонів срібла?
8. Визначте електрорушійну силу концентраційного гальванічного елемента, утвореного з двох мідних електродів, занурених у розчин солей: один з них з концентрацією солі 0,0001 М, а другий – з 1 М.

Вправи і досліди до виконання лабораторної роботи 8.2 Вивчення окисно-відновних гальванічних систем.

Вправа 1. Визначте потенціали водневого електрода: а) у чистій воді; б) у хлоридній кислоті HCl ($C_{\text{H}^+} = 0,01$ моль/л); в) у розчині гідроксиду натрію NaOH ($C_{\text{OH}^-} = 0,01$ моль/л).

Вправа 2. За значеннями окислювально-відновних потенціалів визначте, чи підуть самочинно реакції:



Вправа 3. Визначити напрямок руху електронів у зовнішньому ланцюзі гальванічного елемента, складеного із заліза й нікелю, занурених у розчини їх сульфатів. Скласти відповідні рівняння електродних процесів.

Вправа 4. Складіть схему гальванічного елемента, в якому електродами є магнієва та мідна пластинки, занурені у розчин їх солей з концентраціями $[Mg^{2+}] = [Cu^{2+}] = 1$ моль/л. Напишіть відповідні рівняння та розрахуйте ЕРС гальванічного елемента.

Вправа 5. Магнієвий електрод опущений в розчин солі магнію. При цьому електродний потенціал виявився рівним $-2,41$ В. Обчисліть концентрацію іонів магнію в моль/л.

Дослід 1. Дослідження активності металів.

В шість пробірок внести по 12-15 крапель розчинів таких солей: в першу - $ZnSO_4$, в другу – $FeSO_4$, в третю – $NiSO_4$, в четверту – $SnCl_2$, в п'яту – $Pb(NO_3)_2$, в шосту – $CuSO_4$. В усі розчини (за винятком розчину солі цинка) опустити на 2-3 хвилини вузьку пластинку металічного цинку.

Що відбувається на поверхні цинку в усіх пробірках? Написати в іонній формі рівняння реакції взаємодії цинку з розчинами взятих солей. Вказати в кожному випадку перехід електронів. Яка відновлювальна активність цинку в порівнянні з залізом, нікелем, оловом, свинцем і міддю?

Витягнути цинкові пластинки з пробірок і опустити в них (за винятком пробірки з розчином солі феруму) залізні пластинки. Які метали витісняються з розчинів своїх солей залізом? Написати в іонному вигляді рівняння реакцій. Провести аналогічні досліди з іншими металами. Спостерігати в яких випадках відбувається витіснення металів з їх солей. Написати іонні рівняння реакцій і вказати в кожному випадку напрямок переходу електронів.

На основі зроблених спостережень скласти таблицю за формою:

солі металів						
метал, опущений в пробірку	Zn^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}
Zn						
Fe						
Ni						
Sn						
Pb						
Cu						

Заповнити таблицю даними своїх спостережень, поставивши знак (+) під іонами металів в тих випадках, коли ці метали витіснялись з їх солей у вільному стані при дії того чи іншого чистого металу, і знак (-) у випадках, коли витіснення не відбувалось.

Розташувати досліджені метали в ряд за зниженням їх відновлювальної активності. Виписати з таблиці їх стандартні електродні потенціали.

Чи відповідає експериментально складений ряд витіснення металів їх положенню в ряді напруг? Які з досліджених металів можуть витіснити водень з розбавлених кислот?

Дослід 2. Визначення електродних потенціалів металів.

Взяти у лаборанта хлор-срібний електрод порівняння, потенціал якого $E^0_{\text{AgCl/Ag}} = +0,222\text{В}$ (по відношенню до нормального водневого електрода).

В електродну склянку налити до половини її об'єму 1М розчин CuSO_4 і опустити в нього мідний електрод. Приготувати склянку з насиченим розчином KCl , куди опустити хлор-срібний електрод, і сполучити її електролітичним містком із склянкою з розчином CuSO_4 .

Підключити електроди до вольтметра і записати його показання. Аналогічно виміряти електродний потенціал цинкового електрода. Для цього на місце мідного електрода помістити склянку, заповнену 1М розчином ZnSO_4 з опущеною в неї цинковою пластинкою. Записати показання вольтметра. Обчислити значення електродних потенціалів мідного і цинкового електродів за експериментально одержаними значеннями ЕРС і величиною електродного потенціалу хлор-срібного електрода. При обчисленні значень потенціалів враховувати, що для першого елемента $\Delta E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E_{\text{AgCl/Ag}}$, а для другого $\Delta E = E_{\text{AgCl/Ag}} - E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}$, таким чином: $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = \Delta E + E_{\text{AgCl/Ag}}$; $E_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = E_{\text{AgCl/Ag}} - \Delta E$. Порівняти одержані значення із значеннями стандартних електродних потенціалів міді і цинку.

Тема лабораторної роботи 9.1 Правила складання формул координаційних сполук, рівнянь з їх участю та вивчення властивостей

Методичні поради щодо виконання самостійної теоретичної підготовки до лабораторної роботи.

Що треба знати:

- 1) типи хімічних зв'язків у молекулах простих і складних речовин: йонний, ковалентний полярний і ковалентний неполярний;
- 2) механізм донорно-акцепторного способу утворення ковалентного зв'язку;
- 3) типові донори і акцептори електронних пар і особливості їх електронної будови;
- 4) основні закономірності будови координаційних (комплексних) сполук; найпоширеніші координаційні числа комплексоутворювачів.

Що треба вміти:

- 1) визначати внутрішню сферу, ступінь окислення та можливе координаційне число комплексоутворювача, виходячи з особливостей електронної будови елемента;
- 2) розраховувати заряд комплексних йонів;
- 3) складати рівняння найпростіших реакцій утворення комплексних сполук з використанням у якості лігандів NH_3 , CN^- , NO_2^- , а як комплексоутворювачів Cu^{2+} , Ag^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Co^{3+} та інші.
- 4) складати рівняння дисоціації комплексних сполук у розчинах;
- 5) складати назви комплексних сполук.

Про що треба мати уявлення:

- 1) ізомерія комплексних сполук;
- 2) константи стійкості і нестійкості комплексних йонів;
- 3) особливості деяких типових біологічно активних комплексів, як, наприклад, хлорофіл, гемоглобін, ферменти тощо.

Загальні питання

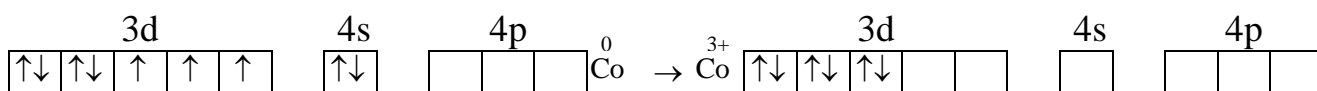
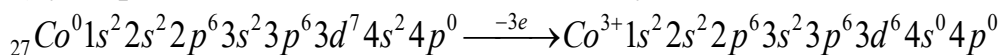
Все різноманіття неорганічних сполук умовно можна розділити на два типи: 1) сполуки першого порядку; 2) сполуки вищого порядку.

Речовини, де значення ступенів окислення елементів співпадає з валентностями, які вони виявляють, або кількістю утворюваних у молекулі хімічних зв'язків (NH_3 , H_2O , SO_3 , AgCl тощо), називають простими сполуками. А речовини, в яких елементи виявляють додаткові валентні зв'язки у порівнянні із їх ступенями окислення, розглядають як сполуки вищого порядку і називають координаційними, або комплексними.

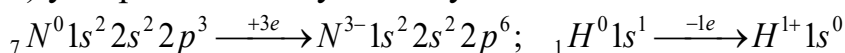
Прості сполуки у більшості своїй побудовані за рахунок йонного, ковалентного полярного або ковалентного неполярного зв'язків. На відміну від цього в комплексних сполуках утворюється додатковий ковалентний зв'язок на основі донорно-акцепторної взаємодії. За допомогою цього зв'язку формується

комплексний йон. Відбувається донорно-акцепторна взаємодія між центральним йоном-комплексоутворювачем і лігандами. При цьому йон-комплексоутворювач бере участь в утворенні даних зв'язків через надання вільних орбіталей свого зовнішнього або передзовнішнього енергетичних рівнів, а ліганди – наданням пар електронів одного з атомів. Наприклад, в утворенні комплексного йона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ можна виділити такі етапи:

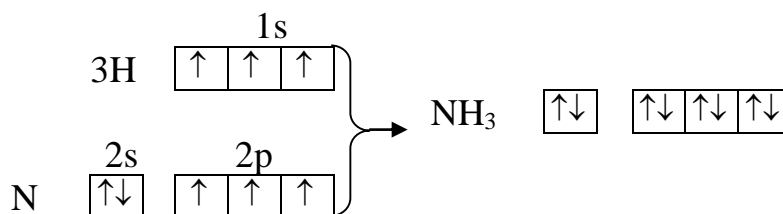
1) утворення йона Co^{3+} з атома кобальту



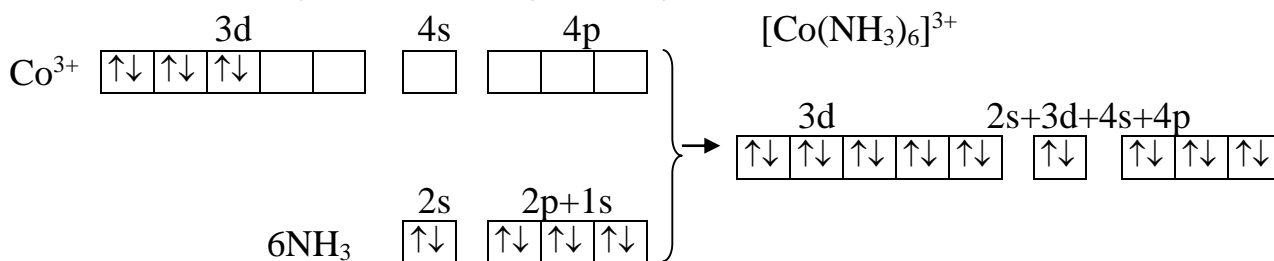
2) утворення молекул аміаку



або



3) утворення комплексного йона $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ за рахунок шести вільних орбіталей 3d-, 4s- і 4p-підрівнів Co^{3+} і спарених 2s електронів нітрогену, який входить до складу шести молекул аміаку:



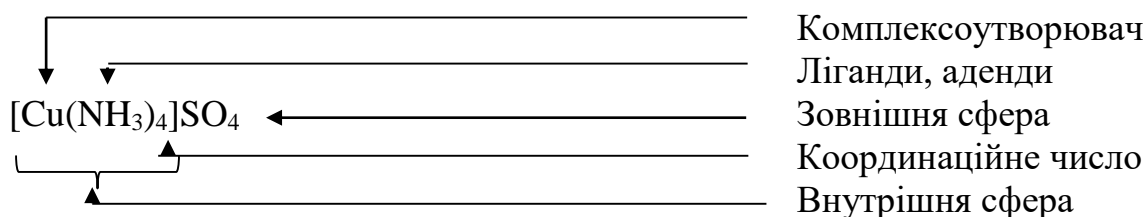
Основні принципи утворення комплексних сполук вперше були викладені в 1893 р. швейцарським хіміком Вернером у вигляді координаційної теорії:

- 1) у молекулі будь-якої комплексної сполуки один з йонів займає центральне місце і називається комплексоутворювачем, або центральним йоном;
- 2) навколо центрального йона в безпосередньому приближенні розміщується (координується) деяке число протилежно заряджених йонів або нейтральних молекул, які називаються лігандами, або адендами.

Центральний йон з розміщеними навколо нього лігандами утворює т.з. внутрішню координаційну сферу сполуки (комплексний йон);

- 3) йони, які знаходяться на дальшій відстані від центрального йона і компенсують його заряд, складають зовнішню координаційну сферу комплексної сполуки;

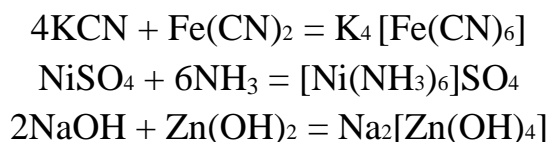
4) число, яке вказує на кількість лігандів, розміщених навколо комплексоутворювача у внутрішній сфері, називається координаційним.



При складанні формул комплексних сполук слід враховувати такі правила:

- 1) заряд комплексного йона дорівнює алгебраїчній сумі зарядів йона-комплексоутворювача та лігандів;
- 2) сумарний заряд йонів, що знаходяться в зовнішній сфері, рівний за величиною та протилежний за знаком заряду внутрішньої координаційної сфери. Наприклад, для $K_4[Fe(CN)_6]$ заряд внутрішньої сфери $(2+) + (6-) = 4-$, заряд зовнішньої сфери $4 \cdot (1+) = 4+$, заряд комплексної сполуки в цілому – нейтральний $(4-) + (4+) = 0$.

Здатність до комплексоутворення найчастіше виявляють багатозарядні йони важких металів, які мають 18-електронну або перехідну від 8-ми до 18-електронної зовнішню конфігурацію, в яких є вільні орбіталі. Комплексоутворювачами можуть також бути йони деяких неметалів (табл. 6). Заряд йона-комплексоутворювача, як правило, відповідає заряду даного атома у складі простої сполуки. Тому процес утворення комплексної сполуки можна у спрощеному вигляді представити як складання молекул простих речовин:



Найпоширенішими координаційними числами є 2, 4, 6. З певним наближенням можна сказати, що найчастіше координаційне число рівне подвоєному або потроєному заряду йона-комплексоутворювача (див. табл. 6).

Здатність лігандів до координації залежить від присутніх у них атомів або груп з неподіленими парами електронів, за допомогою яких здійснюється зв'язок з центральним атомом. Найпоширенішими донорами електронів є атоми N, O, C, Cl, Br, I.

Номенклатура комплексних сполук

Комплексні сполуки можна розділити на 3 типи:

1. комплекси катіонного типу – комплексний йон заряджений позитивно, наприклад $[Ag(NH_3)_2]Cl$, $[Cu(NH_3)_4]SO_4$, $[Cr(H_2O)_6]Cl_3$, $[Co(NH_3)_6]Br_3$;
2. комплекси аніонного характеру – комплексний йон заряджений негативно, наприклад, $K_2[PtCl_4]$, $(NH_4)_2[Co(SCN)_4]$;

3. нейтральні комплекси (внутрішньокмлексні сполуки) – абсолютні величини зарядів комплексоутворювача і лігандів рівні, наприклад, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$.

У назвах комплексних сполук з 1963 р. використовують раціональну номенклатуру, згідно з якою спочатку називають аніон в називному відмінку, а потім в родовому відмінку - катіон. У назві комплексного йона або молекули вказують всі складові частини: спочатку ліганди йонної природи, а потім молекулярної.

Таблиця 6. Характеристика деяких комплексних сполук

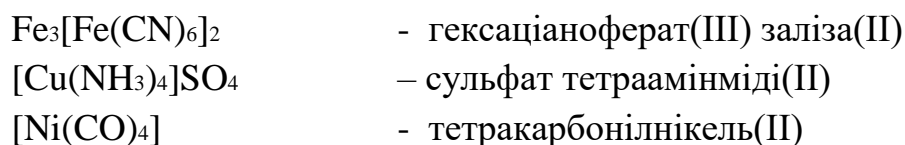
Координаційне число	Комплексоутворювач	Комплексні сполуки
2	Ag^+	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$,
2	Au^+	$\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$
4	Cu^{2+}	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$
4	Hg^{2+}	$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$
4	B^{3+}	$\text{Na}[\text{BF}_4]$
4	Pt^{2+}	$\text{K}_2[\text{PtBr}_4]$
4	Co^{2+}	$\text{K}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$
4	Zn^{2+}	$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$
4	Pb^{2+}	$\text{K}_2[\text{PbCl}_4]$
6	Al^{3+}	$\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$
6	Co^{3+}	$\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$
6	Cr^{3+}	$\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{SCN})_6]$
6	Fe^{3+}	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
6	Fe^{2+}	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

До звичайної латинської назви аніонного ліганду додається закінчення – **о**: F^- – фторо, Cl^- – хлоро, CN^- – ціано, OH^- – гідроксо, SO_3^{2-} - сульфїто, SCN^- – тїоціанато, SO_4^{2-} – сульфато, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ – оксалато, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ – дифосфато і т.д.

При переліченні молекулярних лігандів, NH_3 позначають словом “амін”, H_2O – “аква”, NO – “нітрозил”, CO – “карбонїл”.

Число лігандів вказують перед їх назвою грецьким числівником: 2 – ди, 3 - три, 4 – тетра, 5 – пента, 6 – гекса, 7 - гепта, 8 – окта.

Комплексоутворювач називають останнім. Якщо він входить до складу катїона або молекул, то йому дають українську назву даного елемента. Назва комплексного йона має закінчення –**ат**, яке додається до латинської назви елемента–комплексоутворювача. Якщо комплексоутворювач здатний виявляти кілька ступенів окислення, то після його назви в дужках римською цифрою вказують його ступїнь окислення. Наприклад:



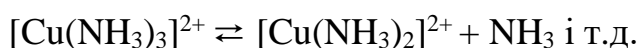
$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$ - бромід гексааквахрому(III)

$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6][\text{Co}(\text{CN})_6]$ - гексаціанокобальтат(III) гексаамінхрому(III)

Комплексні сполуки в більшості випадків є електролітами і у водних розчинах легко дисоціюють на комплексний йон та йони зовнішньої сфери, наприклад, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightleftharpoons 4\text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$;



Дисоціація комплексних йонів, як правило, відбувається в незначній мірі, подібно до слабких електролітів:



Питання для самопідготовки

1. Визначити ступінь окислення, координаційне число комплексоутворювача і заряд комплексного йона в таких сполуках: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$, $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{CN})_4]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Br}_3$, $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$, $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, $\text{Na}_3[\text{Al}(\text{OH})_6]$, $\text{K}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_3(\text{PO}_4)_2$, $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$.
2. З яких солей безпосередньо можна одержати $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і $\text{K}_3[\text{FeF}_6]$? Написати рівняння реакцій.
3. Написати наведені брутто-формули речовин як комплексні сполуки: $2\text{HF} \cdot \text{SiF}_4$; $2\text{KCl} \cdot \text{PbCl}_2$; $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$; $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{NH}_3$; $\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$; $3\text{KNO}_2 \cdot \text{Co}(\text{NO}_2)_3$; $4\text{KCN} \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2$.
4. Написати молекулярні та йонні рівняння реакцій між такими речовинами: ZnSO_4 і $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; FeCl_3 і $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$; KCl і $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ і AgNO_3 ; $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ і KSCN ; NaCl і $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$; CuSO_4 і NH_3 .

Вправи і досліди до виконання лабораторної роботи № 9.2 Комплексні сполуки

Дослід 1. Утворення сполук з комплексним катіоном.

У пробірку з 4-5 краплями розчину купрум(II) сульфату або хлориду додавати краплями розчин аміаку спочатку до утворення осаду купрум гідроксисульфату, а потім – до його повного розчинення і утворення комплексної сполуки $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$. Як змінився вихідний колір розчину? Скласти рівняння реакцій відповідно до стадій процесу взаємодії реагентів за формою:

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 2. Утворення сполук з комплексним аніоном.

2.1. У пробірку налити 4-5 крапель розчину $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ і додавати по одній краплі розчин KI до утворення червоного осаду меркурій(II) йодиду. Продовжувати додавати розчин KI до повного розчинення осаду і утворення калій тетраїодомеркурату(II). Скласти рівняння реакції, враховуючи стадії за формою:

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

2.2. Налити в пробірку 5-7 крапель розчину кобальт(II) сульфату або хлориду. Додавати поступово кристали KNO_2 до насичення розчину (на дні пробірки залишається небагато нерозчиненої солі). До суміші додати краплями концентровану оцтову кислоту до утворення жовтого осаду $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Скласти рівняння реакцій за стадіями, враховуючи, що азотиста кислота, яка виділяється при підкисленні, окислює Co^{2+} до Co^{3+} :

РІВНЯННЯ	$\text{CoCl}_2 + \text{KNO}_2 \rightarrow$
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 3. Комплексні сполуки в реакціях обміну.

3.1. До 4-5-ти крапель розчину будь-якої солі заліза(II) додати 2-3 краплі розчину $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Якого кольору утворився осад? Скласти молекулярні та йонні рівняння реакції.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

3.2. До 4-5-ти крапель розчину солі купрум(II) додати 2-3 краплі розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Зазначити колір осаду і скласти молекулярні та йонні рівняння реакції.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

3.3. До 4-5-ти крапель розчину солі заліза(III) додати 2-3 краплі розчину $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Зазначити колір осаду і скласти молекулярні та йонні рівняння реакції.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

3.4. До 4-5-ти крапель розчину солі заліза (III) додати 2-3 краплі розчину KSCN або NH_4SCN . Зазначити колір розчину і скласти молекулярні та йонні рівняння реакції.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Тема лабораторної роботи 10.1 Вивчення електрохімічних властивостей s-катіонів Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba

Методичні поради щодо виконання самостійної теоретичної підготовки до лабораторної роботи.

Що треба знати:

- 1) особливості будови атомів елементів головних підгруп I і II груп;
- 2) типи хімічного зв'язку у сполуках s-катіонів Li, Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba;
- 3) хімічні властивості сполук магнію, кальцію, стронцію, барію, натрію і калію, літію.

Що треба вміти:

- 1) складати електронні формули атома і визначати валентність і ступені окислення в сполуках Mg, Ca, Sr, Ba, Na, K, Li;
- 2) Складати рівняння реакцій, що характеризують властивості магній, кальцій, стронцій, барій, натрій і калій гідроксидів;

Загальна характеристика s-елементів.

До s-елементів відносяться 14 елементів головних підгруп I і II груп, для яких загальним є забудова в їхніх атомах s-підрівня зовнішнього енергетичного рівня. Електронна конфігурація зовнішньої електронної оболонки елементів

IA-групи і Гідрогену ns^1 $\left(\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{e} \end{array} \right)$, а елементів IIA-групи та Гелію ns^2 $\left(\begin{array}{c} \uparrow \downarrow \\ \text{e} \end{array} \right)$.

Отже, елементи IA-групи (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) мають по одному s-електрону, а елементи IIA-групи (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) – по два електрони, відповідно на зовнішньому енергетичному рівні.

Хімічні властивості s-елементів подібні. Вони легко віддають валентні s-електрони, тобто вони є сильними відновниками. Елементні речовини – типові метали, що мають блиск, високу електропровідність і теплопровідність, хімічно досить активні.

s-Елементи мають малі значення енергії іонізації. Тому, як правило, вони утворюють сполуки з іонним типом зв'язку. Виключенням є лише Гідроген, для якого у сполуках з навіть найбільш електронегативними елементами (наприклад, у H₂O) характерний переважно ковалентний зв'язок. Частково ковалентний характер зв'язку в сполуках у певній мірі має місце у літію, берилію та магнію.

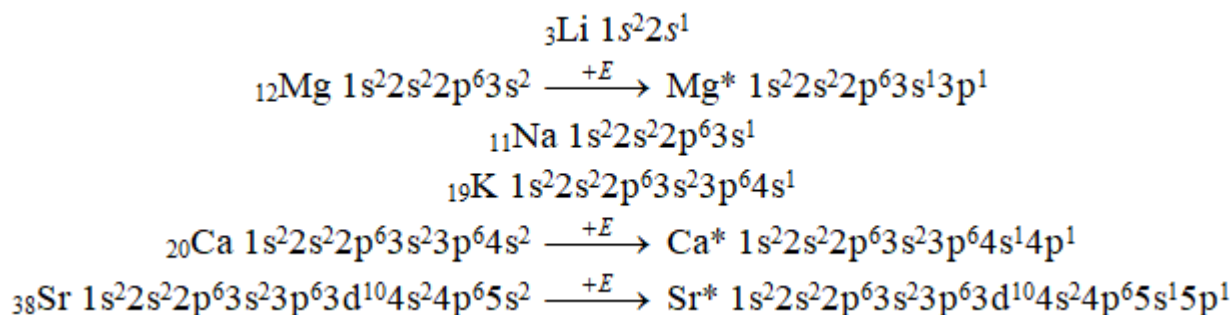
Більшість природних сполук натрію, калію, кальцію, стронцію розчинні у воді та слабких кислотах, а тому іони цих металів можуть мігрувати з водних розчинів до організму рослин, тварин та людини.

Гідроген, натрій, калій, кальцій, магній є життєво необхідними для усіх живих організмів. За своєю шкідливою дією на живу матерію цезій і стронцій також слід розглядати як біогенні елементи.

Електронна будова атомів, хімічні властивості s-елементів натрію, калію, магнію, кальцію, стронцію і їх сполук. Електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня s-елементів першої групи відповідає загальній формулі ns^1 , а для елементів другої групи – ns^2 , де n – номер періоду елемента. Це означає, що на останньому енергетичному рівні їх атомів розміщується відповідно номеру групи по одному або по два електрони, які легко від'єднуються (мала енергія іонізації) і електронейтральні атоми переходять у позитивно заряджені катіони. Тому метали ІА-групи є одновалентними і ступінь їх окислення в сполуках з іншими елементами дорівнює 1+. Цьому, зокрема, сприяє те, що їх валентному s-електрону передуює завершена стійка s^2p^6 -конфігурація електронів атомів попередніх інертних газів (крім літію).

У елементів другої групи на останньому енергетичному рівні їх атомів розміщується по два електрони, один з яких легко переходить у збуджений стан. Тому метали ІІА-групи двовалентні і ступінь їх окислення в сполуках з іншими елементами дорівнює 2+.

Елементи головної підгрупи І і ІІ груп є хімічними аналогами, але враховуючи особливості зміни електронної будови атомів у рядах Li – Na – K – Rb – Cs та Be – Mg – Ca – Sr – Ba, незначна різниця у властивостях елементів цілком зрозуміла. Так, літій ($1s^22s^1$) за своїми властивостями більш схожим на магній, маючи найменший атомний і йонний радіус серед лужних металів. Крім того, утворення ним важкорозчинних фосфатів, фторидів та карбонатів дозволяє розглядати літій як метал, властивості якого проміжні між лужними і лужноземельними (*діагональна подібність*) елементами:



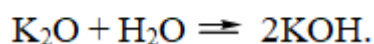
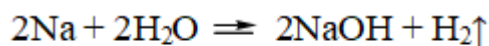
Нерівномірність зміни радіуса атома, значень його енергії іонізації та електронегативності при переході від Na до K, ніж далі в ряду K – Rb – Cs, пояснюється порядком формування s-підрівня їхнього зовнішнього енергетичного рівня. Так, для атома Na перехід від 2s-підрівня літію до 3s-підрівня заряд ядра атома збільшується на 8 одиниць, що в певній мірі збільшує не лише радіус атома, а й вплив ядра на валентні електрони (тому металічні

властивості натрію більші ніж у Li). Аналогічна ситуація спостерігається і при переході від 3s-металу Na до 4s-металу K. Однак далі починає формуватися 3d-підрівень (раніше 4p-підрівня) і для наступного лужного металу Rb перехід супроводжується збільшенням заряду ядра порівняно з калієм на 18 протонів. У межах забудови (n-1)d-підрівня для атомів Rb і Cs відбувається деяке стиснення атомів (відносно зменшення радіуса атома), що призводить до посилення впливу ядра на валентні електрони і зміни металічних властивостей елементів порівняно з натрієм.

Найважливішими сполуками s-елементів є оксиди, гідроксиди і солі, серед яких використовуються в якісному аналізі луги, основи і малорозчинні солі.

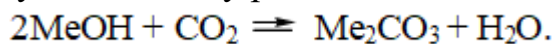
Гідроксиди лужних металів MeOH є безбарвними, дуже гігроскопічними, твердими речовини, блискучими на зламі, леткими при нагрівання (не розкладаються за виключенням LiOH), порівняно легкоплавкі, гарно розчинні у воді (LiOH погано розчиняється). У разі контакту з металами останні руйнуються.

Гідроксиди лужних металів можна отримати при взаємодії металів, їх оксидів та пероксидів з водою:

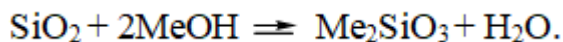


NaOH і KOH – безколірні кристалічні речовини, які гарно розчиняються у воді і при цьому виділяють велику кількість тепла. В розчинах вони майже повністю дисоційовані. Розчини цих гідроксидів називають *лугами*. Технічна назва гідроксидів *їдкий натр* та *їдке калі*, завдяки сильній роз’їдаючій дії на шкіру, тканини, деревину та ін.

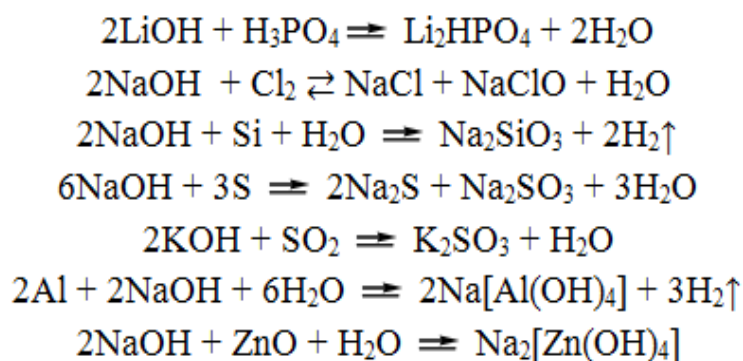
Натрій, калій гідроксиди та гідроксиди інших лужних металів поглинають з повітря CO₂ як у твердому стані, так і у розчинах:



Зберігають їх у герметично закритому посуді. При тривалому зберіганні у скляному посуді концентрованих розчинів KOH та NaOH вони забруднюються силікатами внаслідок реакції лугів із кремній(IV) оксидом, що входить до складу скла:

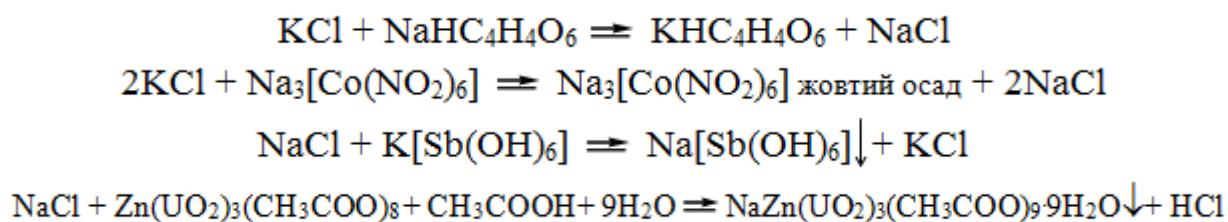


Водні розчини гідроксидів лужних металів, як сильні основи, взаємодіють з кислотами, кислотними оксидами, амфотерними металами та їх сполуками, неметалами, з солями малоактивних металів та амонію тощо:



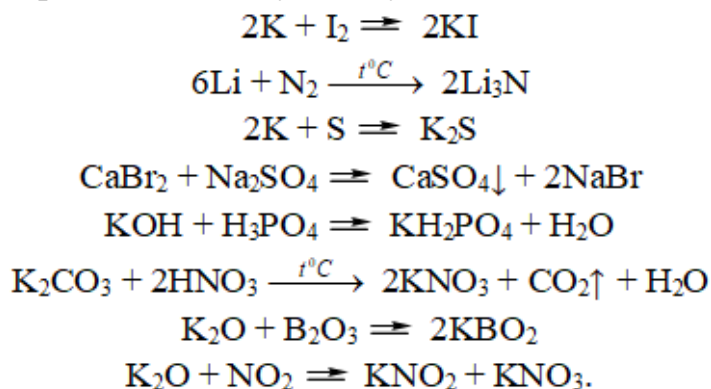
Солі лужних металів. Важливими солями лужних металів є нітрати, галогеніди, карбонати, сульфати, фосфати. Практично всі вони добре розчинні у воді (за виключенням солей літію). До важкорозчинних солей літію належать LiF , Li_2CO_3 , Li_3PO_4 . Калій утворює малорозчинний *гідротартрат* $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$, *гексахлорплатинат* $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$, *перхлорат* KClO_4 , *гексанітрокобальтат* $\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$; натрій – *цинкуранілацетат* $\text{NaZn}[(\text{UO}_2)(\text{CH}_3\text{COO})_3]_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, *гексагідроксостибіат* $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$, цезій та рубідій – *перхлорат* CsClO_4 та *гексахлорплатинат* $\text{Rb}_2[\text{PtCl}_6]$.

Реакції утворення малорозчинних сполук літію, натрію і калію – важливий інструмент якісного аналізу в аналітичній хімії. Наприклад, аналітичні реакції відкриття катіонів Na^+ і K^+ :

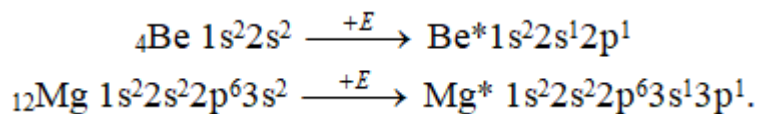


У водних розчинах солі лужних металів підлягають гідролізу зі створенням лужного середовища, якщо вони утворені слабкими кислотами.

Солі лужних металів одержують як прямою взаємодією металів та неметалів (галогеніди, сульфіді, карбіді, фосфіді, нітриди тощо), так і внаслідок реакцій нейтралізації, обміну, сполучення, витискання:



Хімічні властивості s-елементів II групи і їх сполук. Берилій і магній - елементи малих періодів, тому багато в чому схожі не лише за електронною будовою, а й за хімічними властивостями:

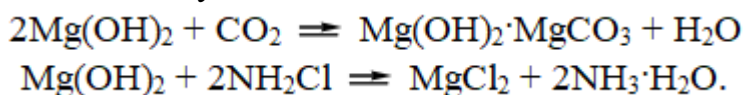


Берилій і його сполуки виявляють амфотерні властивості, а у магній проявляє металічні властивості більш виражено ніж у берилій;

Гідроксид Mg – аморфна речовина білого кольору, яка погано розчиняється у воді. Одержують, осаджуючи із водних розчинів солі магнію розчином амоніаку: $\text{MgSO}_4 + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Магній гідроксид – слабкий електроліт, який при значному розведенні за ступенем дисоціації наближається до середнього.

Магній гідроксид розчиняється в кислотах, реагує з карбон(IV) оксидом, а його особливістю є здатність розчинятися в розчинах солей амонію, що знаходить застосування в аналітичній хімії:

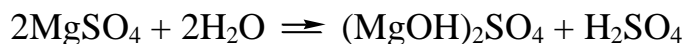


Солі магнію різноманітні за складом і є похідними як оксигеновмісних, так і безоксигенових кислот. Переважно вони добре розчинні у воді, де гідратовані іони $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ безбарвні; іон магнію надає розчину гіркового смаку, а іон берилію – солодкого. Але слід пам'ятати, що Берилій і його сполуки надзвичайно токсичні.

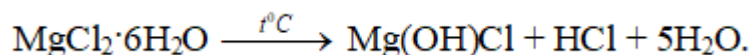
Серед найуживаніших солей магнію можна вважати сульфати – $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; нітрати – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; нерозчинні карбонати та гідроксокарбонати – $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; галогеніди – $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тощо.

Для магнію характерним є утворення подвійних солей, наприклад фосфатів: $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{Na}_2\text{HPO}_4 \rightleftharpoons \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \downarrow + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

У водних розчинах солі магнію досить сильно гідролізуються:



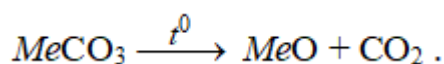
Під час нагрівання кристалогідрату магній хлориду відбувається не лише його зневоднення, а й одночасно процес гідролізу:



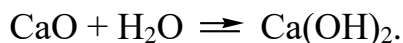
Ca, Sr, Ba – лужноземельні метали є хімічними аналогами і дуже реакційноактивними елементами.

Кисневі сполуки лужноземельних металів включають оксиди MeO , пероксиди MeO_2 , надпероксиди $\text{Me}(\text{O}_2)_2$ та гідроксиди $\text{Me}(\text{OH})_2$.

Кальцій оксид та оксиди інших металів його підгрупи в промислових масштабах одержують прожарюванням карбонатів, наприклад, вапна або магнезиту:

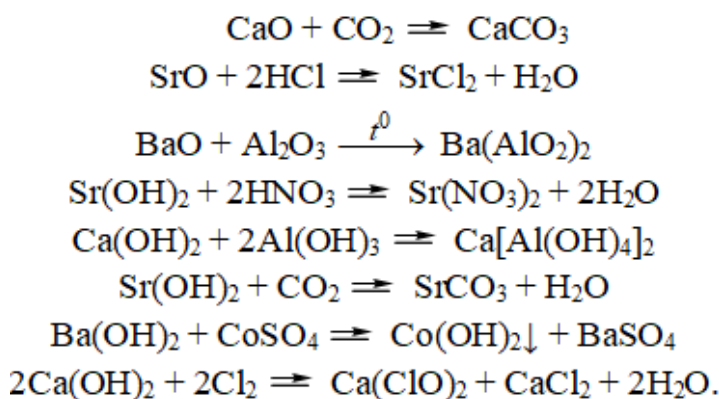


Оксиди елементів підгрупи кальцію енергійно взаємодіють з водою, утворюючи при цьому гідроксиди та виділяючи велику кількість теплоти. Так, наприклад, кальцій оксид CaO (*негашене вапно*) перетворюється на *гашене вапно* Ca(OH)₂:



Кальцій гідроксид, що при цьому утворюється, є найдешевшою та найуживанішою в техніці сильною основою.

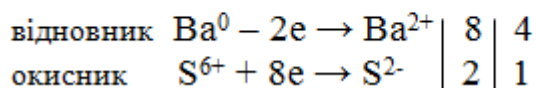
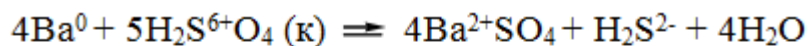
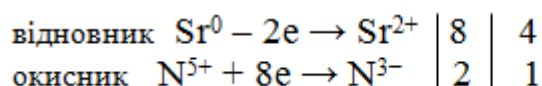
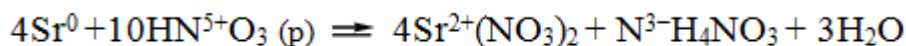
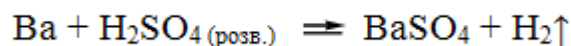
CaO, SrO, BaO та їх гідроксиди – сполуки з сильно вираженими основними властивостями, що посилюються в ряду Ca – Sr – Ba. Для них характерні хімічні реакції з кислотами, кислотними оксидами, амфотерними оксидами і гідроксидами, солями, галогенами, що відбуваються як у розчинах, так і під час сплавлення речовин:

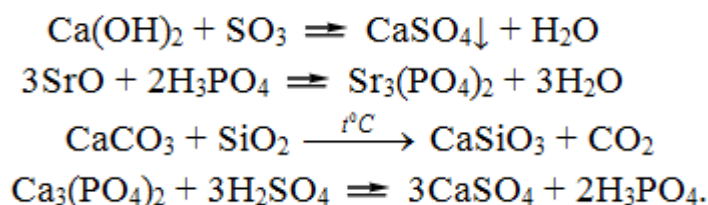


У воді розчинність гідроксидів від Ca(OH)₂ до Ba(OH)₂ зростає. Слід зазначити, що нагріванні розчинність Ca(OH)₂ зменшується, а решти гідроксидів зростає.

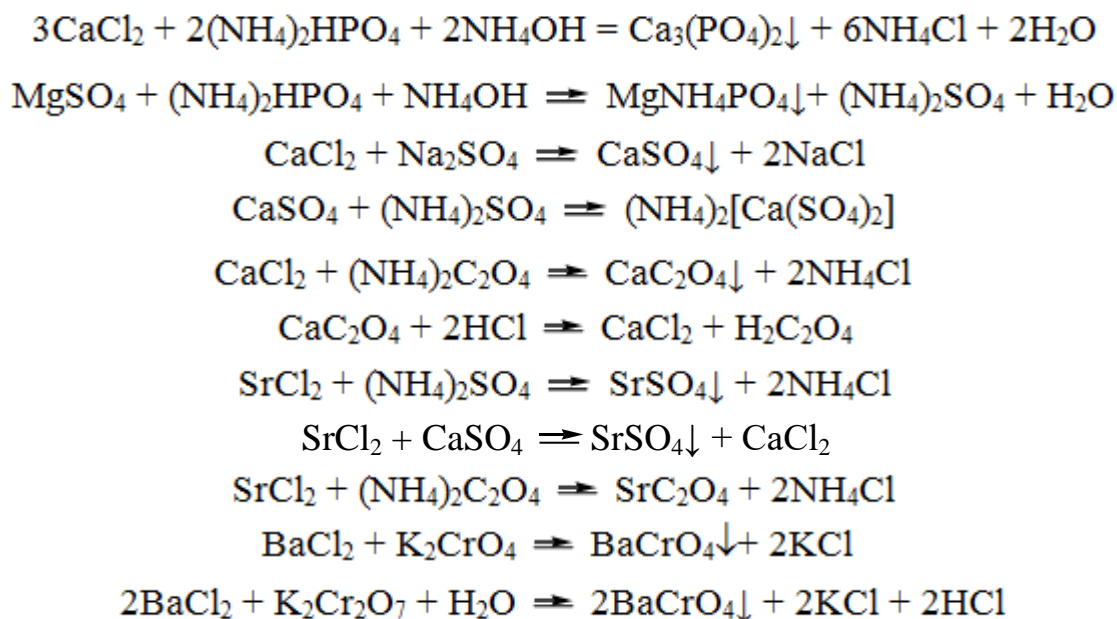
Суспензію Ca(OH)₂ у воді називають *вапняним молоком*, а його водний розчин – *вапняною водою*. Вони сильно поглинають вуглекислий газ повітря, внаслідок чого осаджується CaCO₃.

Солі Ca, Sr, Ba і Ra утворюються внаслідок взаємодії металів, їх оксидів, пероксидів, гідроксидів та солей з кислотами, з кислотними оксидами, з неметалами:





Особливість катіонів Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} утворювати нерозчинні у воді солі використовують у якісному аналізі катіонів. Одночасно розчинність осадів у певних реагентах також використовується як аналітична їх характеристика. При цьому в якості осаджувача використовують групові, селективні і специфічні реагенти:



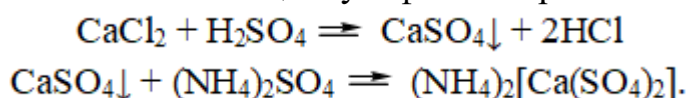
До найбільш поширених солей лужноземельних металів, що мають практичне застосування, належать нітрати, карбонати, галогеніди, силікати, сульфати, фосфати. Вони перебувають у формі кристалогідратів, якщо одержані із розчинів наприклад: *подвійний суперфосфат* $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; *преципітат* $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; *гіпс* $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; *галогеніди* $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; *нітрати* $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Розчини солей лужноземельних металів безбарвні, а кристалічні сполуки мають білий колір. Добре розчинними у воді є солі, які містять аніони NO_3^- , ClO_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , а фториди, ортофосфати, карбонати, та сульфати – малорозчинні.

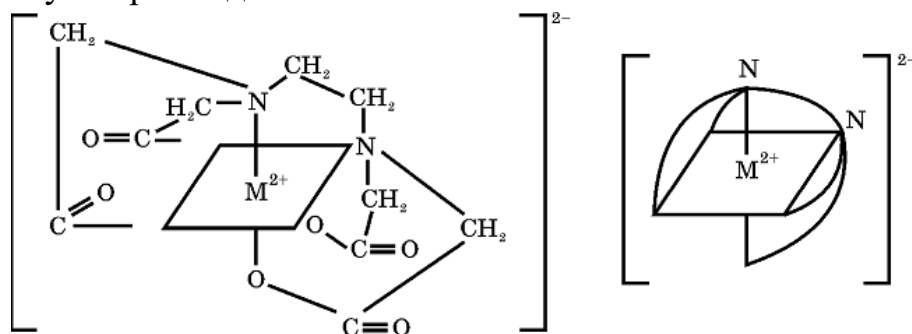
У природних водах завжди містяться солі магнію та кальцію, що і обумовлює твердість (або жорсткість) води.

Комплексні сполуки елементів ІІА групи. Катіони лужноземельних елементів утворюють ряд комплексних сполук з O- і N-донорними лігандами – гідроксид-іон, пірофосфат-, сульфат-, ацетат-, оксалат-іон, амоніак.

Іон кальцію може утворювати комплексну сполуку в надлишку розчину амоній сульфату, в той час як сам кальцій сульфат малорозчинна сіль :



Магній, кальцій і їх аналоги утворюють більш стійкі комплексні сполуки з органічними лігандами і, наприклад, з комплексонами типу етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА), динатрієвої солі цієї кислоти (трилон Б, комплексон III, хелатон III). На практиці вони використовуються для видалення накипу з термоводяних систем:



Лужні і лужноземельні метали здебільшого одержують електролітичним відновленням розплавлених солей або відповідних гідроксидів (електролізом).

Електроліз – окислювально-відновний процес, що відбувається при проходженні постійного електричного струму через розчин або розплав електроліту. Окислювально-відновна дія електричного струму набагато сильніша за дію хімічних речовин.

В процесі електролізу відбувається перетворення електричної енергії у хімічну. Реакції, що відбуваються при електролізі, є зворотними по відношенню до реакцій, які проходять під час роботи гальванічного елемента.

Принципова різниця в дії гальванічного елемента і електролізної комірки (електролізера) полягає в тому що процеси, які в них відбуваються протилежно спрямовані. Гальванічний елемент – це джерело електричного струму, а електролізер – споживач електричного струму.

В замкнутому гальванічному ланцюгу електрохімічні процеси окислення і відновлення відбуваються самовільно. У електролізері електрохімічні процеси окислення і відновлення проходять тільки під зовнішньою дією електричного струму. Слід звернути увагу на те, що в гальванічному елементі від'ємний електрод – анод, а позитивний електрод – катод. В електролізері навпаки, від'ємний електрод – катод, а негативний електрод – анод.

Катод електролізера – це електрод, який підключено до від'ємного полюса джерела струму, *анод* – електрод, який з'єднаний з позитивним полюсом зовнішнього джерела струму.

Анодний процес – електроокислювальний процес, який полягає у віддачі аноду певної кількості електронів частинками, що з ним взаємодіють. Реакції, які відбуваються в процесі електролізу на аноді, можна поділити на три типи:

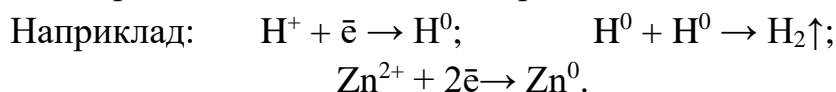
- розрядка негативно заряджених іонів (аніонів), наприклад :



- окислювальне розчинення металів з переходом їх катіонів у розчин. Наприклад: $\text{Cu}^0 - 2e \rightarrow \text{Cu}^{2+}$;

- окислення позитивно заряджених катіонів металів з переходом від нижчих ступенів окислення до більш високих. Наприклад: $\text{Fe}^{2+} - 1\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$.

Катодний процес – електровідновлювальний процес, при якому електрони з катода переходять до позитивно заряджених іонів електроліту.



Механізм протікання електродних процесів під час електролізу залежить від багатьох факторів, найголовніші з яких це хімічний склад електроліту, його стан (розплав або розчин), хімічна природа електродів.

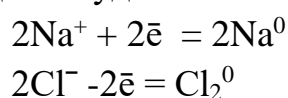
Окрему роль в процесі електролізу відіграє матеріал, з якого виготовлені електроди, і в першу чергу анод. Такі матеріали як графіт, платина є *інертними* або їх ще називають *нерозчинними*. Під час електролізу вони самі не окислюються, а на них окислюються тільки компоненти електроліту. Якщо аноди виготовлені з міді, цинку, нікелю, заліза то у процесі електролізу матеріал анода може в деяких випадках окислюватись (*електроліз з розчиненим анодом*).

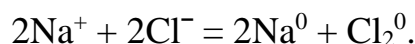
Електроліз розплавлених електролітів суттєво відрізняється від електролізу водних розчинів. Під час *електролізу розплавлених електролітів* з інертними електродами (найбільш поширений варіант на практиці) на катоді відновлюються, а на аноді окислюються тільки компоненти електроліту (аніони і катіони). Наприклад, за високої температури хлорид натрію розплавляється і дисоціює на іони. Якщо занурити в розплав солі платинові або вугільні електроди, які підключені до джерела струму, іони набувають спрямованого руху.



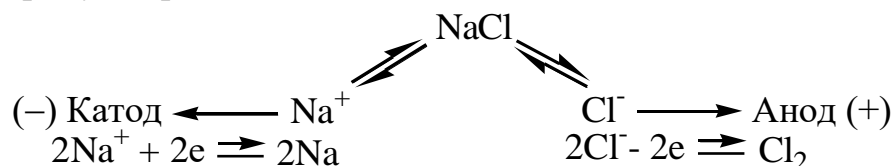
Таким чином, продуктами цього процесу будуть металічний натрій (катод) і молекулярний хлор (анод).

Сумарне рівняння процесів буде таким:

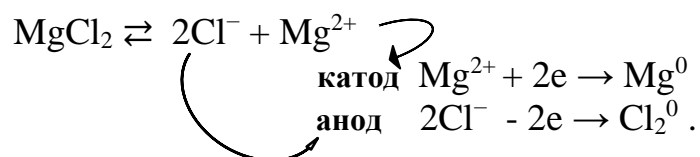




Суть електролізу зручно відображати за допомогою схеми, яка показує дисоціацію електроліту, направленість руху іонів, процеси що відбуваються на електродах і речовини що виділяються. Виходячи з цієї схеми електроліз розплаву хлориду натрію має вигляд:



Be, Mg і елементи підгрупи Ca також можна одержувати електролізом їхніх розплавлених солей, наприклад:



При цьому Be одержують, використовуючи суміш BeCl_2 з NaCl (для зниження температури плавлення); магній – електролізом розплавленого карналіту (температура плавлення 700°C), Ca – із хлориду кальцію у суміші з KCl або CaF_2 , Sr – із SrCl_2 та KCl .

Електроліз водних розчинів електролітів. Під час електролізу водних розчинів електролітів відбуваються більш складні перетворення завдяки тому, що в електродних процесах можуть брати участь молекули води. При цьому, в результаті електролітичного розкладу води на катоді можливо утворення водню, а на аноді кисню.

Для оцінки можливого механізму процесу електролізу слід орієнтуватися на значення електродних потенціалів.

Основні закономірності процесів відновлення катіонів у водному розчині полягають у наступному: чим менша алгебраїчна величини стандартного електродного потенціалу, тим більш характерним для них є іонний стан і тим важче відновити такі катіони на катоді.

Враховуючи, що катодний процес $2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ відбувається за потенціалу $-0,83\text{ В}$, всі катодні процеси у водному розчині можна поділити на три категорії:

1. Катіони металів, що мають малу величину стандартного електродного потенціалу $E^0 < -1,118\text{ В}$ (від Li^+ до Al^{3+} включно) не відновлюються на катоді, а замість них відновлюються молекули води;

2. Катіони металів, у яких стандартний електродний потенціал більший ніж у водню $E \geq 0$ (від Cu^{2+} до Au^{3+}), при електролізі практично повністю відновлюються на катоді;

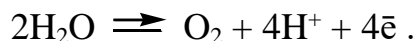
3. Катіони металів, що мають стандартний електродний потенціал менший ніж у водню, але більший ніж у алюмінію $-1,118 \leq E^0 < 0$ (від Al^{3+} до H), при електролізі на катоді відновлюються одночасно з молекулами води.

Якщо водний розчин містить катіони різних металів, то при електролізі виділення їх на катоді відбувається в порядку зменшення алгебраїчної величини стандартних електродних потенціалів відповідних металів. Наприклад, якщо в розчині присутні катіони Hg^{1+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , то спочатку будуть відновлюватися катіони ртуті ($E^0 = +0,789 \text{ В}$), далі катіони міді ($E^0 = +0,337 \text{ В}$) і останніми – катіони кадмію ($E^0 = -0,403 \text{ В}$).

Характер реакцій, що відбувається на аноді, в першу чергу залежить від матеріалу електрода. У випадку використання інертних анодів електрони у зовнішній ланцюг надходять за рахунок окислення аніонів електроліту або молекул води. Досить легко окислюються аніони безкисневих кислот (I^- , Br^- , Cl^- та ін.).

Під час електролізу водних розчинів лугів, кисневмісних кислот та їх солей, фтористоводневої кислоти та фторидів на інертному електроді відбувається процес окислення води з виділенням кисню.

В залежності від рН середовища цей процес відбувається по різному: у лужному середовищі окислюються гідроксид-іони з утворенням молекулярного кисню і води: $4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$, а в кислому або нейтральному середовищі молекули води утворюють молекулярний кисень та іони водню:



Для окислення кисневмісних аніонів (SO_4^{2-} , NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} тощо) потрібні дуже високі потенціали. Наприклад, окислення $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^-$ відбувається за потенціалу $2,010 \text{ В}$, в той час як окислення молекул води потребує $1,228 \text{ В}$.

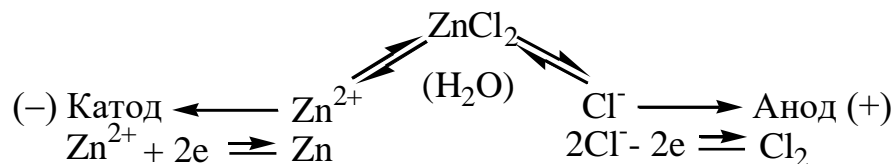
Процеси електролізу водних розчинів за електродними реакціями можна умовно поділити на чотири групи:

- 1) відновлюються катіони розчиненої речовини і окислюються відповідні аніони;
- 2) відновлюються молекули води з виділенням водню, окислюються аніони розчиненої речовини;
- 3) відновлюються катіони розчиненої речовини, окислюються молекули води з виділенням кисню на катоді;

4) на катоді відновлюються молекули води, а на аноді окислюються молекули води.

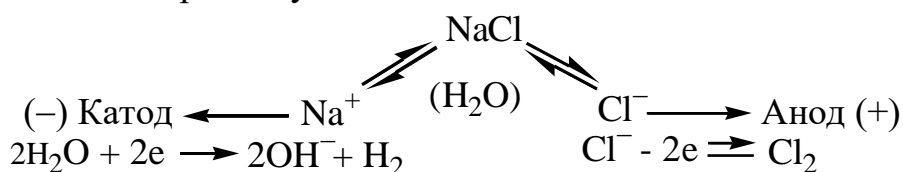
Розглянемо на конкретних прикладах всі наведені варіанти електролізу водних розчинів з інертним анодом:

1. Електроліз водного розчину $ZnCl_2$:



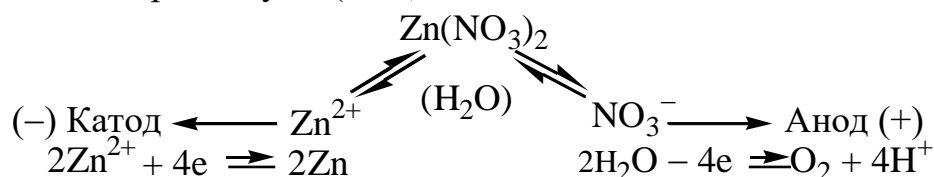
Сумарне рівняння процесу електролізу розчину: $ZnCl_2 \rightleftharpoons Zn^0 + Cl_2^0$;

2. Електроліз водного розчину $NaCl$:



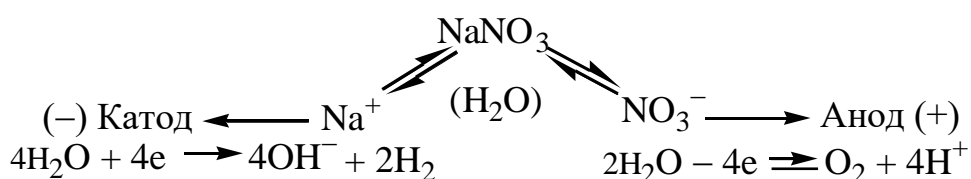
Сумарне рівняння електролізу розчину: $2NaCl + 2H_2O \rightleftharpoons 2NaOH + Cl_2 + H_2$;

3. Електроліз водного розчину $Zn(NO_3)_2$:



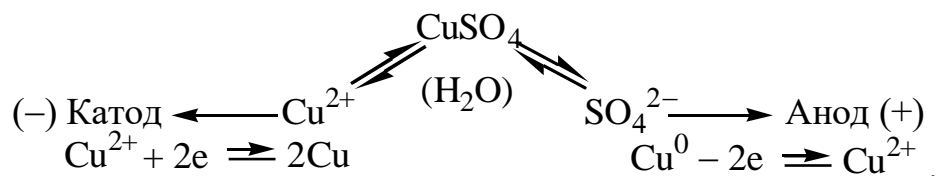
Сумарне рівняння електролізу: $2Zn(NO_3)_2 + 2H_2O \rightleftharpoons 2Zn + O_2 + 4NO_3^- + 4H^+$;

4. Електроліз водного розчину $NaNO_3$:



Сумарне рівняння електролізу розчину: $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$;

У випадку електролізу водного розчину з розчиненим анодом на ньому може відбуватися один з трьох окислювальних процесів: окислення молекул води з виділенням кисню, розрядження аніонів і електрохімічне окислення металу аноду. Якщо стандартний електродний потенціал металу аноду має більше від'ємне значення, ніж потенціали електрохімічних систем, окислення води і розрядження аніонів, відбувається анодне розчинення металу. Як приклад можна навести електроліз водного розчину $CuSO_4$ з мідним анодом:



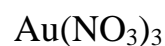
Питання для самопідготовки

- Скласти електронні формули атомів натрію та калію. Користуючись електронними формулами та періодичною таблицею пояснити:
 - за якою ознакою можна робити висновки про аналогію їх хімічних властивостей?
 - чому їх відносять до найбільш активних металів?
 - чому відновлювальна здатність підвищується від натрію до калію?
 - чому у природі вони зустрічаються тільки у вигляді сполук?
 - яке їх відношення до води, кисню, кислот?
- На що поступово перетворюються гідроксидами натрію і калію, якщо їх зберігати у відкритих посудинах на повітрі з вмістом вуглекислого газу?
- До якого типу сполук відносяться гідроксиди лужних металів.
- Чи є в періодичній системі групи, де розміщені лише метали в головній і побічній підгрупі?
- За яким показником можна оцінювати хімічну активність металів?
- Як, користуючись положенням металу в ряді напруг, можна характеризувати його активність по відношенню до йонів інших металів, кислот-неокисників та води?
- Складіть рівняння реакцій калію: а) з водою; б) розчином соляної кислоти.
- Складіть рівняння реакцій:
 - $\text{K} + \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow$
 - $\text{Na}_2\text{O} + \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow$
 - $\text{KMnO}_4 + \text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- Дати коротку характеристику магнію та кальцію. Вказати будову їх атомів, хімічну активність, відношення до води та кислот.
- Скільки лужноземельних металів міститься в періодичній системі елементів?
- Пояснити чому магній дуже повільно взаємодіє з водою при кімнатній температурі, а при нагріванні реакція прискорюється; чому магній розчиняється у водному розчині хлориду амонію?
- Який із гідроксидів металів ІІА групи має амфотерний характер?
- Здійснити послідовні перетворення, назвати сполуки:
 $\text{Ca} \rightarrow \text{CaO} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 \rightarrow \text{CaSO}_4$.
- Які солі магнію та кальцію обумовлюють твердість природної води? Навести способи обробки води методом реагентного пом'якшення і методом іонного обміну.

15. Як одержують магній?

16. Написати рівняння реакції, що відбуваються під час електролізу з платиновими електродами розплаву і водного розчину гідроксиду калію.

17. При електролізі якого водного розчину наведених солей в електродних процесах приймає участь лише вода?



18. Як можна одержати гідроксид літію електролізом солі літію? Складіть схеми електродних процесів.

19. Metали зі стандартними електродними потенціалами нижчими, ніж $-0,413\text{В}$, термодинамічно здатні витіснити водень із води. Чи всі метали, для яких $E^0_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} < -0,413\text{В}$, за звичайних умов насправді взаємодіють з H_2O ? а) всі метали, що розміщуються у ряді напруг до водню, оскільки $E^0_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} < E^0_{\text{H}^+/\text{H}_2}$; б) всі метали, для яких $E^0_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}} < -0,413\text{В}$; в) тільки ті, що розміщуються до Mg , оскільки завдяки їх активності вони на повітрі покриваються нерозчинними у воді оксидними плівками; г) за звичайних умов з водою не взаємодіє жодний метал, крім лужних металів.

20. Виберіть рядок, в якому розміщені тільки ті метали, які витісняють водень з води. а) Zn , Ca , Pb ; б) Bi , Fe , Hg ; в) Na , K , Ca ; г) Au , Pb , Na .

21. Магнієві пластинки однакової маси занурені в розчини солей: $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$. В якому випадку маса пластинки збільшиться?

а) не зміниться у жодному розчині; б) у розчині $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$; в) у розчині $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$; г) у розчині $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$

Вправи і досліди до виконання лабораторної роботи № 10.2 Хімія s-елементів

Дослід 1. Гідроліз солей натрію та калію

По одній краплі розчинів: натрій і калій карбонатів, натрій і калій сульфатів, натрій ацетату, калій хлориду та сульфіту нанести на універсальні індикаторні папірці. Визначити реакцію середовища (значення рН). Написати рівняння реакцій гідролізу солей у молекулярній та йонній формах (лише тих, що гідролізують).

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 2. Добування і властивості магній гідроксиду

У пробірку налити 3-5 крапель розчину солі магнію (нітрат, хлорид або сульфат) і додати 3-5 крапель розведеного розчину натрій або калій гідроксиду. Спостерігати за утворенням білого драглистого осаду. Осад розділити на дві пробірки і подіяти на осад надлишком луку (1) і розведеними кислотами (HCl або HNO₃) (2). Записати спостереження? Написати рівняння реакцій.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 3. Вплив солей амонію на розчинність магній гідроксиду

У дві пробірки налити по 3-5 крапель солі магнію, додати в 1 пробірку 3-5 крапель концентрованого розчину амоній хлориду, а далі по краплинам доливати в обидві пробірки розчин амоніаку. В одній з пробірок спостерігати утворення осаду магнійгідроксиду. Додати до осаду конц. розчин амоній хлориду і спостерігати за розчиненням осаду. Пояснити з точки зору хімічної рівноваги в системі: $Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightleftharpoons MgCl_2 + 2NH_4OH$ чому при наявності надлишку солі амонію не випадає осад магній гідроксиду, а розчиняється утворений осад гідроксиду?

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 4. Одержання кальцій карбонату

У пробірку налити 3-4 краплі розчину кальцій хлориду і додати 3-4 краплі розчину натрій карбонату. Утвориться білий осад кальцій карбонату. Скласти рівняння реакції у молекулярній та йонній формах.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 5. Дія хроматів на катіони лужноземельних металів

Налити у окремі пробірки розчини солей кальцію, стронцію і барію, наприклад CaCl₂, Sr(NO₃)₂ та BaCl₂. В кожен пробірку додати по 4-5 крапель розчину K₂CrO₄ чи K₂Cr₂O₇. В якому випадку утворився осад і якого він кольору? Скласти рівняння цієї реакції.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 6. Дія сульфатів і сульфатної кислоти на катіони лужноземельних металів

А. Налити у окремі пробірки розчини солей кальцію, стронцію і барію, наприклад CaCl₂, Sr(NO₃)₂ та BaCl₂. В кожен пробірку додати по 4-5 крапель

розчину H_2SO_4 . Зазначити, в якій пробірці утворився осад і його колір? Скласти рівняння реакції.

Б. Додати до одержаних за п. А осадів по краплям (5-10 крапель) концентрованого розчину $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і підігріти. Пояснити чому у одній із пробірок осад розчинився. Скласти рівняння цієї реакції.

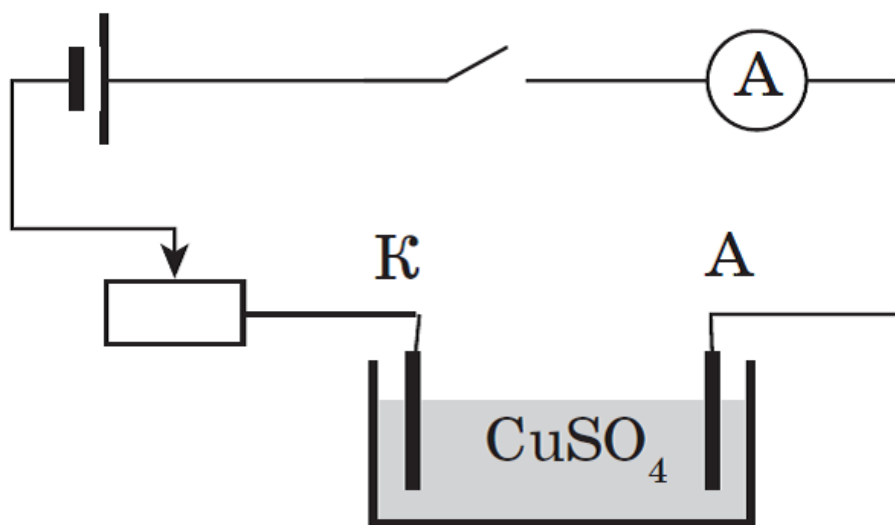
РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 7. Електроліз розчинів солей.

Мета роботи: дослідити протікання електродних процесів при електролізі водних розчинів солей.

Обладнання і реактиви. Джерело постійного струму, графітові електроди, електролізер, скляний кристалізатор, наждачний та фільтрувальний папір, металева пластинка, фенолфталеїн, розчини сульфату натрію та сульфату купруму.

Схема установки для проведення електролізу розчину CuSO_4 :



А. Електроліз розчину солі купруму з графітовими і мідними електродами.

Налити в електролізер розчин CuSO_4 , опустити в нього графітові електроди і пропустити через розчин електричний струм. Через декілька хвилин припинити електроліз і відмітити на катоді червоний наліт міді. Написати рівняння анодного і катодного процесів. Який газ виділяється на катоді?

Б. Поміняти місцями електроди в електроліті, внаслідок чого анод буде покритим міддю. Знову пропустити електричний струм. Що відбувається з міддю на аноді? Яка речовина виділяється на катоді? Написати рівняння

анодного і катодного процесів. Описати явища, що спостерігаються, записати рівняння відповідних реакцій. Відповісти на поставлені питання.

В. Електроліз розчину калій йодиду.

У колбу налити розчин калій йодиду і додати до нього декілька крапель фенолфталеїну, перемішати і вилити в електролізер. Опустити в нього електроди, приєднані до джерела струму. Відзначити зміну забарвлення біля анодного і катодного просторів. Пояснити спостереження.

Тема лабораторної роботи 11. Вивчення електрохімічних властивостей р-катіонів Al, Pb.

Методичні поради щодо виконання самостійної теоретичної підготовки до лабораторної роботи.

Що треба знати:

- 1) значення алюмінію і плюмбуму як технічних матеріалів;
- 2) особливості будови атомів р-елементів елементів III і IV груп;
- 3) типи хімічних зв'язків у сполуках алюмінію і плюмбуму;
- 4) формули оксидів алюмінію і плюмбуму та їх найважливіших гідроксидів;
- 5) хімічні властивості сполук алюмінію і плюмбуму.

Що треба вміти:

- 1) складати електронні формули алюмінію і плюмбуму;
- 2) складати електронні формули атома Al, Pb і визначати їх валентність і ступені окислення;
- 3) писати рівняння реакцій, що характеризують властивості гідроксидів алюмінію і плюмбуму;
- 4) складати рівняння реакцій одержання найважливіших сполук алюмінію і плюмбуму;
- 5) писати рівняння реакцій, які підтверджують амфотерність сполук плюмбуму та алюмінію.

Загальна характеристика р-Елементів

Серед 30 р-елементів IIIA-VIIIA-груп найбільш поширеними матеріалами для електротехніки є із IIIA-групи - *Алюміній* Al; IVA-групи – *Карбон* (вуглець) C, *Плюмбум* (свинець) Pb.

В періодах зліва направо атомні та іонні радіуси р-елементів у відповідності із зростанням заряду ядра зменшуються, енергія йонізації і спорідненість до електрону в цілому зростають, електронегативність збільшується, окислювальна активність елементних речовин і неметалічні властивості підсилюються.

В групах радіуси атомів і однотипних іонів, в цілому, збільшуються. При цьому зростають металічні властивості елементних речовин і послаблюються неметалічні. Енергія йонізації при переході від $2p$ -елементів до $6p$ -елементів зменшується, оскільки по мірі зростання числа електронних оболонок посилюється екранування заряду ядер електронами передзовнішніх енергетичних рівнів.

На властивості p -елементів і їх сполук впливають як поява нових підрівнів на зовнішній електронній оболонці, так і заповнення підрівнів внутрішніх електронних оболонок.

p-Елементи-катіони IIIA-групи і IVA-групи та їх сполуки

Електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня p -елементів IIIA-групи відповідає загальній формулі ns^2np^1 , де n – номер періоду елемента. Це означає, що на останньому енергетичному рівні їх атомів розміщується по три електрони, один з яких у незбудженому стані є неспареним. Однак для цих елементів загальна енергія, яка звільняється при утворенні трьох зв'язків у сполуках типу EX_3 , значно перевищує енергію утворення одного зв'язку в сполуках типу EX_1 , забезпечуючи тим самим збудження елементів головної підгрупи III групи до гібридного валентного стану sp^2 . Звідси подібність їхніх властивостей та переважна здатність виявляти валентність 3.

Особливості електронної будови атомів та хімічні властивості

p-елементів-катіонів IIIA-групи і IVA-групи.

Електронна будова атома Алюмінію у нормальному не збудженому стані: $1s^22s^22p^63s^23p^1$. Валентність 1 для алюмінію не є характерною, оскільки за рахунок переходу одного $3s$ -електрона на $3p$ -орбіталь легко відбувається перехід атома у збуджений стан і виникнення можливості створення трьох рівноцінних sp^2 -гібридизованих зв'язків, за наявності яких його валентність дорівнює 3, а ступінь окислення зростає до $3+$.

Плюмбум — елемент підгрупи германію, повний електронний аналог з валентними ns^2np^2 електронами. Тому для нього можна передбачити ступені окислення $-4, 0, +2, +4$. Валентні підрівні Ge, Sn формуються після $(n-1)d^{10}$ -підрівня, а плюмбуму після $4f^{14}5d^{10}$ -підрівня, що спричиняє значне стиснення електронних орбіталей в атомах, екранування валентних електронів і, як наслідок, збільшення електронегативності елементів. У свою чергу, це утруднює перехід у збуджений стан $ns^2np^2 \rightarrow ns^1np^3$ і зменшує участь ns -електронів в утворенні хімічних зв'язків. Внаслідок цього в IVA- групі спостерігається зменшення стійкості сполук з вищим ступенем окислення $+4$ і зростання її для сполук зі ступенем окислення $+2$. Для Ge більш характерна

ступінь окислення +4, для Pb – +2, а для Sn ступені окислення +2 і +4 є характерними приблизно однаково.

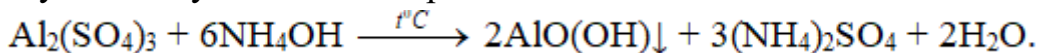
Алюміній активний метал, який виявляє у сполуках виключно ступінь окислення 3+ і лише при 800 °С в газовій фазі можливі ступені окислення 1+ і 2+.

За хімічними властивостями Al подібний до Be (діагональна спорідненість). Алюміній та берилій, їх оксиди і гідроксиди проявляють амфотерність, вони утворюють однотипні комплекси, іони Al³⁺ і Be²⁺ сильно гідратуються.

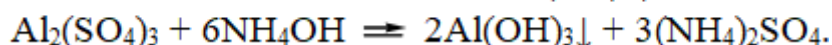
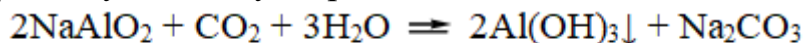
До кисневих сполуки алюмінію належить оксид Al₂O₃, гідроксид Al(OH)₃ та їх солі, особливість яких полягає в тому, що за своїми хімічним характером вони належать до амфотерних сполук.

Для Алюміній гідроксиду, що відповідає оксиду Al₂O₃, відомі дві форми: аморфний оксогідрат AlO(OH) та справжній гідроксид Al(OH)₃. Алюміній гідроксид добувають лише непрямим способом з розчинних солей Al(III).

Аморфний оксогідрат (бйоміт або природній діаспор) отримують дією розчину амоніаку на киплячий розчин солі алюмінію:

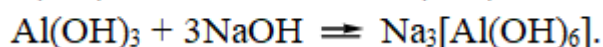
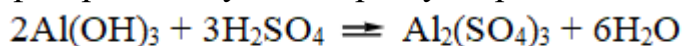


Al(OH)₃ добувають пропусканням CO₂ у лужний розчин алюмінату або дією розчину амоніаку на розчини солей алюмінію:



При взаємодії розчинів лугів та солей алюмінію утворюється драглистий осад білого кольору, який має змінний склад, містить значну кількість хімічно зв'язаної води, а його формула Al(OH)₃·xH₂O.

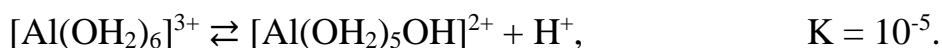
Алюміній гідроксид – амфотерна сполука, що реагує з розчинами кислот і лугів:



Як і в будь-якого амфоліту, у Al(OH)₃ виражені слабо кислотні й основні властивості:



Розчинні солі алюмінію у водних розчинах сильно гідролізуються із помітним зниженням рН. Іон Al³⁺ у воді гідратований і комплекс гексаакваалюмінію дисоціює за схемою:



Значення константи рівноваги свідчить про те, що гідратований іон Al³⁺ є слабою кислотою (за силою близькою до оцтової), тому гідроліз солей

алюмінію(III) слід розглядати як процес поступового відщеплення іонів H^+ від координованих молекул води в аквакомплексі алюмінію:



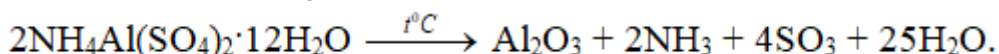
Гідроксокомплекси здатні полімеризуватися до поліядерних сполук типу $[Al_2(OH)_2(H_2O)_8]^{4+}$, $[Al_{13}(OH)_{32}]^{7+}$. Такі комплекси знаходяться в розчині, а тому при розчиненні солей алюмінію осади не утворюються.

Соли алюмінію, які утворені слабкими кислотами, повністю гідролізуються, що ускладнює реакції обміну між солями слабких кислот та солями алюмінію:



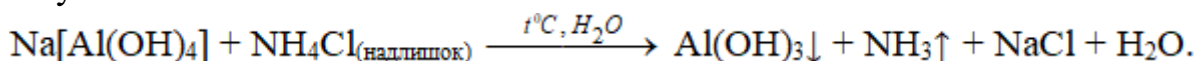
Внаслідок гідратації іону алюмінію в розчині, його солі з розчину виділяються у вигляді кристалогідратів, наприклад, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$.

Алюміній сульфат із сульфатами одновалентних металів (окрім літію) та амонію утворює подвійні солі – *галуни*, загальною формулою $Me^I Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, наприклад, алюмоамонійний галун $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, алюмокалієвий галун $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$. Кристали галунів складаються з іонів $[Me(H_2O)_6]^+$, $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ та SO_4^{2-} . Галуни ізоморфні між собою. Це особливий тип комплексних сполук, що стійкі лише у твердому стані. У розчині вони повністю дисоціюють, а тому їх ще називають *подвійними* або *змішаними* солями. Галуни не гігроскопічні, добре розчинні у воді і легко кристалізуються із розчину. Термічним розкладом $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ добувають чистий Al_2O_3 :



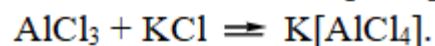
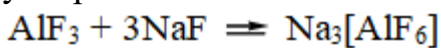
Алюмінати – продукти взаємодії алюміній гідроксиду з лугами – добре розчиняються у воді. В розчинах представлені різними гідроксо-іонами, наприклад, $[Al(OH)_6]^{3-}$, $[Al(OH)_4]^-$, але мало які з них кристалізуються у вигляді гідроксосолей, як $Sr_3[Al(OH)_6]_2$. Так, кристалічний калій алюмінат має саме такий склад $2KAlO_2 \cdot 3H_2O$, а не $K[Al(OH)_4]$, що відповідає $KAlO_2 \cdot 2H_2O$.

Алюмінати, що є похідними слабких основ, у водних розчинах гідролізуються повністю:

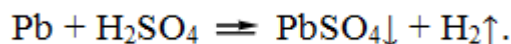


Реакції утворення алюмінатів і їх гідролізу використовують у якісному аналізі катіонів для відокремлення катіону алюмінію і його відкриття.

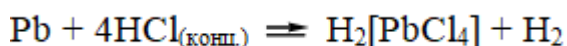
Алюміній схильний до утворення комплексних сполук. Наприклад, при взаємодії його галогенідів:



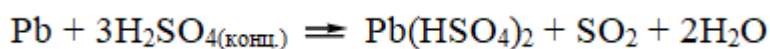
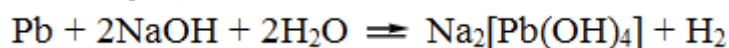
Плюмбум. У ряду напруг Pb розміщується безпосередньо перед водородом, а тому він вступає у реакції з розведеними кислотами типу H₂SO₄ та HCl з утворення солей Pb(II):



З концентрованою HCl плюмбум реагує з утворенням розчинних хлорокомплексів:



Різниця в хімічній активності простої речовини Pb ще в більшій мірі виявляється у його відношенні до лугів та кислот-окисників (HNO₃, H₂SO_{4(конц.)}):



Плюмбум погано розчиняється у концентрованих HNO₃ та H₂SO₄ внаслідок утворення малорозчинних середніх солей.

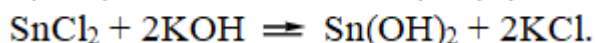
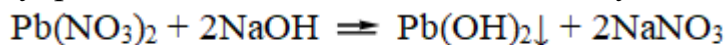
Кисневі сполуки стануму і плюмбуму у вигляді оксидів, гідроксидів та солей є цікавими як біогенні компоненти навколишнього середовища:

ступінь окислення 4+ – MeO₂, Me(OH)₄, MeO₃²⁻

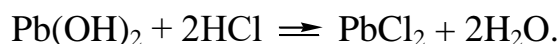
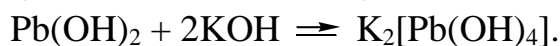
ступінь окислення 2+ – MeO, Me(OH)₂, [Me(OH)₄]²⁻

ступінь окислення 0 – Me (Sn, Pb).

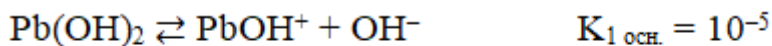
За реакціями обміну розчинних солей цих металів з лугами одержують гідроксиди Me(OH)₂:



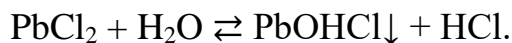
Оксиди і гідроксиди двовалентних стануму і плюмбуму – амфотерні сполуки, що здатні реагувати з кислотами і лугами:



Основні властивості кисневмісних сполук посилюються у ряду Ge(II) – Sn(II) – Pb(II), а кислотні – послаблюються. Так, для Pb(OH)₂ константи дисоціації за типом основи і кислоти мають значення:

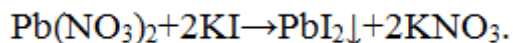
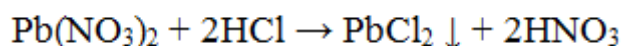


Солі двовалентних Pb і Sn розчинні у воді гідролізуються з утворенням малорозчинних гідроксосолей:

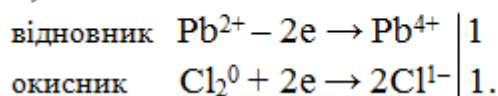
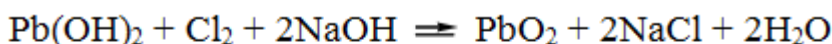
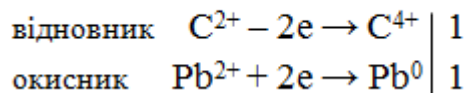
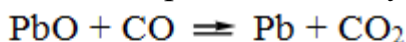


Більшість солей свинцю нерозчинні у воді, наприклад, бромід PbBr₂, сульфат PbSO₄, йодид PbI₂, хромат PbCrO₄; малорозчинний плюмбум хлорид PbCl₂. Розчинними є гексафторсилікат Pb[SiF₆], нітрат Pb(NO₃)₂, ацетат Pb(CH₃COO)₂ (плюмбум ацетат солодкий на смак і має назву *свинцевий цукор*).

Мала розчинність галогенідів свинцю використовується у якісному аналізі катіонів для відділення Pb^{2+} від інших катіонів та для його відкриття:



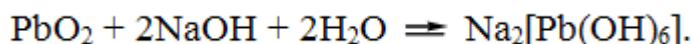
Сполуки Pb^{2+} в окисно-відновних реакціях виступають як окисники, і як відновники:



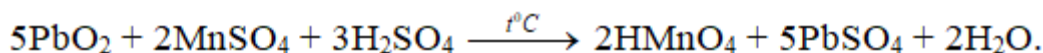
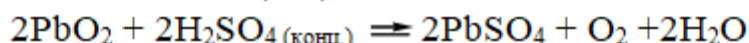
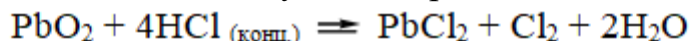
Сполукам $\text{Pb}(\text{IV})$ відповідає двооксид PbO_2 , гідроксид, солі та комплексні сполуки.

Оксид PbO_2 одержують окисленням плюмбум(II) ацетату білильним вапном: $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{CaOCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PbO}_2 \downarrow + \text{CaCl}_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH}$.

Оксид чотиривалентного Pb малоактивна речовина, що проявляє амфотерні властивості, наприклад, під час сплавляння з лугами:

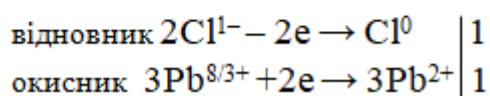
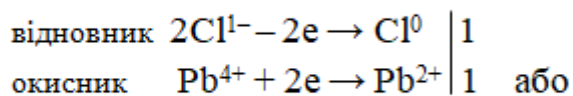
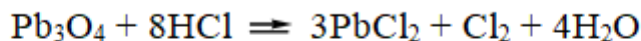
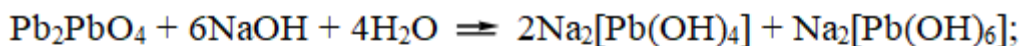


Плюмбум двооксид – сильний окисник, що виявляється в реакціях із концентрованими H_2SO_4 та HCl і у кислих розчинах, що містять відновники:



PbO_2 розкладається на червоно-оранжевий свинцевий сурик Pb_3O_4 при нагріванні: $3\text{PbO}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Pb}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \uparrow$.

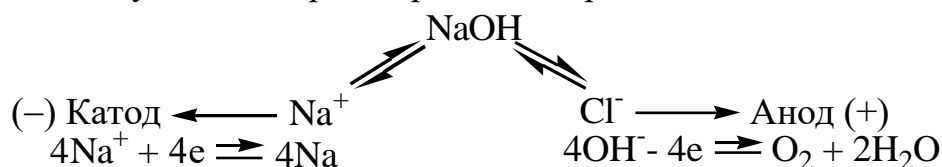
Pb_3O_4 розглядають як сіль Pb_2PbO_4 , яка відповідає двом оксидам – $\text{PbO}_2 \cdot 2\text{PbO}$. Тому при взаємодії з лугами утворюється два типи солей, а в реакціях з відновниками він є сильним окисником:



Деякі напрямки практичного використання електролізу. Хімічна дія електричного струму знайшла широке використання в різних галузях техніки, промисловості, побуту. Наведемо приклади найважливіших з них.

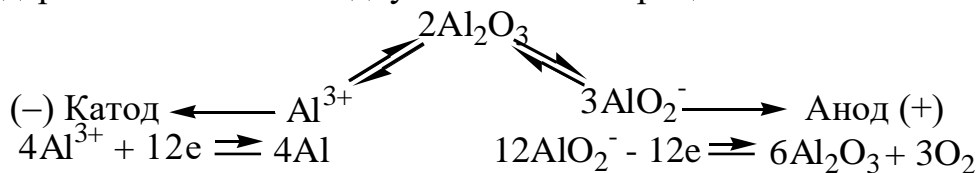
1. *Гальванотехніка* – використання методів електролізу для виділення металів на металічних та неметалічних поверхнях. Гальванотехніка поділяється на два напрямки, які тісно пов'язані між собою: *гальваностегія* і *гальванопластика*.
2. *Електрометалургія* – галузь, що охоплює всю сукупність електрохімічних методів одержання металів, а також їх очистку шляхом електролізу. Вона поділяється на три окремих напрямки:
 - а) *Електрогідрометалургія* – електрохімічне одержання металів із водних розчинів їх солей. Для цього природна руда підлягає первинній хімічній обробці, в ході якої метал переводиться у розчин, що далі піддають електролізу. Так одержують марганець, цинк, нікель, мідь, індій та ін.
 - б) *Електроліз розплавів* – електрохімічне одержання металів із розплавів їх солей, гідроксидів чи оксидів. Легкі метали (Na, K, Mg, Ca, Al та ін.) добувають електролізом їх розплавлених сполук. Як приклад розглянемо одержання натрію і алюмінію. Електролітом в першому випадку буде розплав NaOH, в другому – розплавлена суміш глинозему Al_2O_3 та кріоліту $3NaF \cdot AlF_3$.

Процеси, що відбуваються при одержанні натрію:



Сумарне рівняння процесу: $4Na^+ + 4OH^- \rightleftharpoons 4Na + O_2 + 2H_2O$.

При одержанні алюмінію відбуваються такі процеси:



Сумарне рівняння процесу: $4Al^{3+} + 12AlO_2^- \rightleftharpoons 4Al + 6Al_2O_3 + 3O_2$.

Оксид алюмінію має дуже високу температуру плавлення ($2050^\circ C$) і не проводить електричний струм. Кріоліт додається для того щоб знизити температуру плавлення (до $660^\circ C$) і одержати розплав, що проводить електричний струм.

В зв'язку із зростаючою потребою у жаростійких та надміцних матеріалах важливе значення набуває добування чистих тугоплавких металів

(вольфраму, молібдену, титану, цирконію, ванадію, ніобію, танталу та ін.) електролізом розплавів відповідних речовин.

3. Вторинні джерела струму – акумулятори.

Акумулятори – це гальванічні елементи, які на основі зворотних електрохімічних реакцій здатні багатократно накопичувати електричну енергію і віддавати її для використання.

Речовини, що були використані в процесі електродних реакцій для вироблення електричної енергії, повинні регенеруватися при пропусканні через розряджений акумулятор електричного струму необхідної напруги від зовнішнього джерела електричної енергії. Спрямування струму усередині акумулятора при зарядці (електролітичний процес) зворотне тому, яке було при розрядці (гальванічний елемент) – на негативному електроді реакція окислення замінюється реакцією відновлення, а на позитивному – реакція відновлення замінюється реакцією окислення.

Таким чином, запас хімічної енергії, яку витрачено на одержання електричного струму при розряді, поновлюється при зарядці акумулятора.

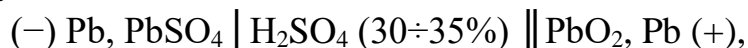
Оскільки напруга на клеммах одного первинного елемента або акумулятора порівняно невелика, їх найчастіше з'єднують послідовно по декілька штук у батарею.

У використанні поширені кислотні (свинцевий), та лужні (залізо-нікелевий, кадмієво-нікелевий, срібно-цинковий) акумулятори.

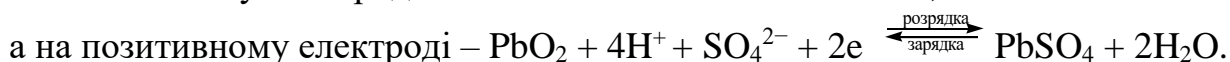
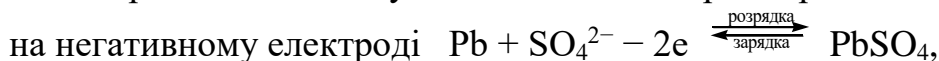
Свинцевий акумулятор являє собою ємність, в якій знаходиться сірчана кислота і розміщені свинцеві пластини – електроди, одна з яких вкрита губчатим свинцем, а друга – діоксидом свинцю PbO_2 .

Розрядження акумулятора. Тут пристрій діє як гальванічний елемент, тому на пластинці з негативним зарядом негативній відбувається процес анодного окиснення, а з позитивним – катодного відновлення відповідних активних мас.

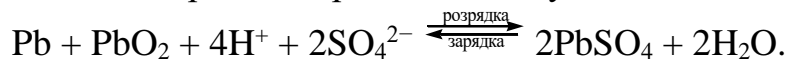
У зарядженому стані свинцевий кислотний акумулятор представляє собою гальванічну систему:



під час роботи якої відбуваються такі електродні реакції:



Сумарне рівняння електродних процесів записується так:



Е.р.с. акумулятора: $E^0_{PbO_2} - E^0_{Pb+H_2SO_4} = 1,68 - (-0,36) = 2,04 \text{ В.}$

Насправді значення е.р.с. акумулятора дещо відрізняється від 2,04 В, оскільки концентрація Pb^{2+} і Pb^{4+} в розчині не відповідає стандартним умовам.

Під час зарядження показники густини електроліту й напруги в акумуляторі зростають. У кінці процесу напруга сягає значення, достатнього для електролізу води з виділенням водню. Ось чому поява бульбашок газу (“кипіння” електроліту) слугує ознакою завершення процесу зарядження акумулятора. Свинцевий акумулятор має ряд переваг, зокрема високий ККД (близько 80 %), високу ЕРС, доступність і низьку вартість. Кислотному акумулятору властива добра здатність заряджатися й розряджатися близько 500 разів при збереженні номінальних параметрів. Серед недоліків цих акумуляторів треба назвати невисоку питому енергію (20–30 Вт·год/кг), саморозрядження при зберіганні нетривалий термін експлуатації (2–5 років). Свинцеві акумулятори широко використовуються на автомобільному й залізничному транспорті, на підводних човнах і літаках та ін.

Головним недоліком свинцевого акумулятора є невелика питома ємність (на одиницю маси) і порівняно невеликий строк роботи через поступову сульфатацію електродів (неповного перетворення $PbSO_4$ на Pb і PbO_2 при зарядці акумулятора).

Питання для самопідготовки

1. Охарактеризувати положення Алюмінію в періодичній системі. З яким сусіднім елементом він схожий за своїми властивостями?
2. Які ступені окиснення виявляє Алюміній в своїх сполуках?
3. Який склад має продукт гідратації оксиду Алюмінію (III)?
4. Як гідроксид алюмінію йонізується у воді? Яка сила цієї сполуки як електроліту?
5. Чому алюміній стійкий до дії води, хоч є дуже електропозитивним?
6. З якими речовинами можливі реакції взаємодії з алюмінієм: HCl , HNO_3 (розв.), розчин лугу, S , H_2 ? Складіть для них рівняння реакцій.
7. Скласти рівняння реакцій для наступних перетворень:
 - a) $Al(OH)_3 + NaOH \rightarrow$
 - b) $AlCl_3 + KCl \rightarrow$
 - c) $Al(OH)_3 + HCl \rightarrow$
 - d) $Al + HNO_{3(розв.)} \rightarrow$
8. Скласти рівняння реакцій для наступних перетворень:
 - a) $Pb + KOH + H_2O \rightarrow$
 - b) $Sn + HNO_{3(розв.)} \rightarrow$
 - c) $Pb + H_2SO_{4(конц.)} \rightarrow$
 - d) $Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{t}$
 - e) $Pb(OH)_2 + NaOH \rightarrow$



9. Наведіть приклади технологічних процесів електролізу в хімічній промисловості.
10. Які джерела струму називають хімічними?
11. Які хімічні процеси відбуваються на електродах при зарядженні та розрядженні свинцевого акумулятора?
12. Продовжіть висловлювання: електрохімічні процеси – це ...
 - а) процеси, що проходять за участю електричного струму; б) явища, що відбуваються на межі поділу фаз за участю заряджених частинок; в) процеси, зумовлені фізико-хімічними властивостями йонних систем; г) перетворення хімічної енергії в електричну.
13. Який процес відбувається на катоді? а) поступове розчинення металу; б) віддача електронів; в) окиснення; г) відновлення.
14. Що називається електродним потенціалом?
 - а) певна різниця електростатичних потенціалів, що виникає між електродом і електролітом при їх контакті; б) потенціал, вимірний відносно стандартного водневого електрода; в) різниця потенціалів між двома окисненими формами металу; г) значення ЕРС у відповідному гальванічному елементі.
15. Як значення стандартних електродних потенціалів E^0 характеризують силу окисників? а) окисна активність окисників не залежить від значення E^0 ; б) чим вище значення E^0 , тим активнішим окисником є відновлена форма електрохімічної системи; в) чим нижче значення E^0 , тим активнішим окисником є окиснена форма електрохімічної системи; г) чим вище значення E^0 , тим активнішим окисником є окиснена форма електрохімічної системи.
16. Як значення стандартних електродних потенціалів E^0 характеризують силу відновників? а) відновна активність відновників не залежить від значення E^0 ; б) чим вище значення E^0 , тим активнішим відновником є відновлена форма електрохімічної системи; в) чим нижче значення E^0 , тим активнішим відновником є відновлена форма електрохімічної системи; г) чим вище значення E^0 , тим активнішим відновником є окиснена форма електрохімічної системи.
17. Електрохімічний ряд напруг металів – це послідовне розміщення металів у порядку: а) збільшення їх атомних мас; в) зменшення окисної активності катіонів; б) зменшення порядкового номера елемента; г) зменшення відновної активності металів.

18. Виберіть рядок, в якому метали розміщені у порядку зменшення їх електрохімічної активності:
- Fe, Zn, Pb, Cd;
 - Fe, Zn, Cd, Pb;
 - Zn, Fe, Cd, Pb;
 - Zn, Fe, Pb, Cd.
19. В якому ряді катіони металів розміщені у порядку зростання їх окисної активності? а) Sb^{3+} , Os^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} ; б) Ni^{2+} , Fe^{3+} , Sb^{3+} , Os^{2+} ; в) Os^{2+} , Sb^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} ; г) Fe^{3+} , Sb^{3+} , Ni^{2+} , Os^{2+}
20. У гальванічному елементі на аноді відбувається... а) відновлення; в) реакція диспропорціонування; б) окиснення; г) дисоціація.
21. У гальванічному елементі на катоді відбувається... а) електроліз; б) відновлення; в) окиснення; г) дисоціація.
22. Пристрій, в якому хімічна енергія окисно-відновної реакції перетворюється в енергію електричну, називається: а) гальванічний елемент; б) електролізер; в) потенціометр; г) рН -метр.
23. У гальванічному елементі катодом є метал, у якого електродний потенціал... а) більш негативний; в) завжди негативний; б) більш позитивний; г) завжди позитивний.
24. Яка умова є обов'язковою для перетворення хімічної енергії в електричну? а) наявність електричного ланцюга; б) наявність рідкої фази в системі; в) процеси окиснення на аноді та відновлення – на катоді; г) просторове розділення процесів окиснення та відновлення.
25. Як називають процес перетворення електричної енергії у хімічну? Які прилади це здійснюють?
26. Чим обумовлений напрям руху іонів електроліту в процесі електролізу? Які електроди називають катодом і анодом? Яку роль відіграє зовнішнє джерело струму?

Вправи і досліди до виконання лабораторної роботи № 11 Хімія р-катіонів

Дослід 1. Гідроліз солей алюмінію

У пробірку налейте 10-15 крапель дистильованої води і внесіть 2-3 кристалики солі $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$. Перемішуючи розчин, розчиніть сіль і за допомогою універсального лакмусового папірця виміряйте рН. Складіть молекулярні і йонні рівняння гідролізу солі за першою стадією.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 2. *Взаємодія розчинів солей, які взаємно посилюють гідроліз одна одної*

У пробірку налейте 7-10 крапель розчину солі алюміній сульфату (хлориду) і 7-10 крапель розчину натрій ацетату. Вміст пробірки нагрійте впродовж 5-7 хвилин на водяній бані. Що ви спостерігаєте і чим відрізняється результат від попереднього досліду?

Складіть молекулярні і йонні рівняння гідролізу солі Al^{3+} за другою стадією.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 3. *Амфотерні властивості алюміній гідроксиду*

У дві пробірки налейте по 5-7 крапель розчину солі Al^{3+} , далі додайте у кожен пробірку по 1-2 краплі 2 н. розчину NaOH (KOH) до утворення осаду. Опісля у першу пробірку додати 5-7 крапель розчину HCl, а в другу – 5-6 крапель розчину NaOH (KOH). Що спостерігається? Про які властивості алюміній гідроксиду свідчить його взаємодія і з кислотою і з лугом? Складіть рівняння реакцій, що відбулися.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 4. *Відновлювальні властивості сполук Pb(II)*

Внесіть у пробірку 5-8 крапель розчину $Pb(CH_3COO)_2$ і додавайте по крапинам бромну воду. Чому утворюється чорний осад? Яка реакція при цьому відбувається?

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 5. *Амфотерні властивості Pb(II) гідроксиду*

У пробірку налейте 5-7 крапель розчину солі Pb(II) і по краплям додавайте (поволі) 2 н. розчин калій (натрій) гідроксид, до утворення осаду. Потім знову додайте розчин NaOH (KOH) до розчинення осаду. Напишіть реакції, які при цьому відбуваються?

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 6. *Одержання нерозчинних солей Pb(II)*

В окремі пробірки налити по 5-6 крапель розчину $Pb(NO_3)_2$. В першу додати 1-2 краплі концентрованої HCl, а в другу - розчину KI. Які осад утворилися?

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Тема лабораторної роботи 12.1 Вивчення електрохімічних властивостей d-катіонів Zn, Cu, Mn, Fe, Ag, Cd.

Методичні поради щодо виконання самостійної теоретичної підготовки до лабораторної роботи.

Що треба знати:

- 1) особливості електронної будови атомів d-елементів та положення їх у періодичній таблиці;
- 2) фізичні властивості металів; що таке “біогенні метали”?
- 3) характер зміни хімічної активності металів у періодичній таблиці, ряд напруг металів;
- 4) d-метали як відновники і комплексоутворювачі;
- 5) хімічні властивості властиві сполукам d-металів;

Що треба вміти:

- 1) на основі електронної будови атомів d-металів визначати їх можливі ступені окислення;
- 2) за положенням у періодичній таблиці та у електрохімічному ряді напруг визначати хімічні властивості та активність d-металів;
- 3) писати формули найважливіших сполук, які містять d-метали як мікроелементи.

Про що треба мати уявлення:

- 1) формули сполук перехідних металів у вищих ступенях окислення;
- 2) гальванічний елемент.

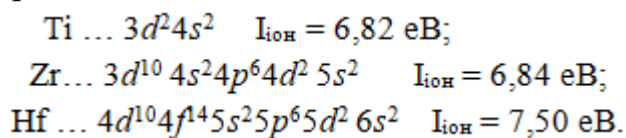
Загальна характеристика d-елементів. d-елементи, що складають побічні підгрупи періодичної системи називають *перехідними металами*. Вони мають ряд характерних особливостей як у електронній структурі атомів, так і у властивостях на відміну від s- та p-елементів. Розглянемо загальну характеристику перехідних металів, звернувши увагу на підстави, які зумовлюють їх типові властивості.

У великих періодах таблиці Д.І. Менделєєва всі перехідні метали розміщуються: по 10 елементів у 4, 5 і 6 періодах. Ряди перехідних металів починаються з елементів підгрупи скандію:

- 4 період – Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn;
- 5 період – Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd;
- 6 період – La*, Hf, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Au, Hg.

У атомів d -елементів на зовнішньому електронному рівні знаходиться 1–2 електрони (ns -стан). Зі зростанням заряду ядер атомів кожний наступний електрон заповнює $(n - 1)d$ -підрівень передостаннього енергетичного рівня, що і визначає ряд фізичних властивостей d -елементів, які змінюються більш плавно, ніж в ряду s - і p -елементів.

В підгрупах d -елементів значення енергії іонізації атомів також зростає. Це можна пояснити ефектом проникнення електронів ближче до ядра. Якщо у d -елементів 4 періоду зовнішні $4s$ -електрони проникають під екран $3d$ -електронів то у елементів 6 періоду зовнішні $6s$ -електрони проникають вже під подвійний екран $5d$ - і $4f$ -електронів:



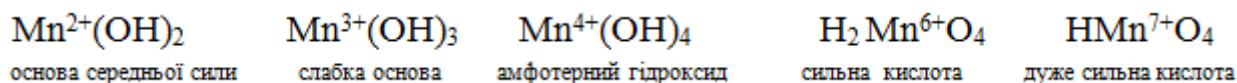
Тому у d -елементів 6 періоду зовнішні $6s$ -електрони зв'язані з ядром більш сильно і енергія іонізації атомів більша, ніж у d -елементів 4 періоду.

Розміри атомів d -елементів займають проміжне значення між розмірами атомів s - і p -елементів даного періоду. Зміна радіусів їх атомів по періоду більш повільна, ніж для s - і p -елементів. В підгрупах d -елементів радіуси атомів зростають.

Найважливіші хімічні властивості d -елементів мають загальний характер, що і об'єднує d -метали в єдину групу:

1. Перехідні d -метали не виявляють від'ємного ступеня окислення, маючи на зовнішньому енергетичному рівні не більше двох електронів;
2. Всі d -елементи – метали; відрізняються від s -металів незначною відновною здатністю або й хімічною інертністю;
3. Перехідні d -метали проявляють змінний ступінь окислення. Лише у елементів підгрупи цинку сталий ступінь окислення $2+$, тому що d -підрівень атомів цих елементів повністю заповнений (містить 10 електронів) і валентні тільки $2s$ -електрони зовнішнього електронного шару. У елементів підгрупи купруму на $(n - 1)d$ -підрівні також 10 електронів, але частина з них (1 чи 2) приймає участь в утворенні валентних зв'язків, так як d -підрівень атомів нестабільним. У більшості d -елементів вищий ступінь окислення відповідає номеру групи періодичної системи. Наприклад: $\text{Sc}_2^{3+}\text{O}_3$, Ti^{4+}O_2 , $\text{V}_2^{5+}\text{O}_5$, Cr^{6+}O_3 , $\text{Mn}_2^{7+}\text{O}_7$, $(\text{Fe}^{8+}\text{O}_4)$. Стійкість значень ступеня окислення в підгрупах d -елементів зростає зі збільшенням атомного номера, на відміну від підгруп s - і p -елементів. Так, ферум(VIII) оксид не відомий, в той час як OsO_4 – стійка сполука ($\Delta G_{298} = -302$ кДж/моль).

4. Перехідні *d*-метали проявляють протилежні властивості – металічні та неметалічні, за рахунок змінного ступеня окислення. Виявляючи нижчий ступінь окислення (мінімальним), вони утворюють з неметалами переважно іонні сполуки, що характерно для металів, а проявляючи вищий ступінь окислення (максимальний), зв'язок їх з іншими елементами ковалентний. Зі зростанням ступеня окислення елементів послаблюються основні властивості і посилюються кислотні, що і вказує на подвійні властивості перехідних металів:



5. Перехідні *d*-метали найчастіше є акцепторами електронів і здатні утворювати комплексні сполуки, так як поляризує дія іонів *d*-елементів на частинки, що їх оточують (атоми, молекули, іони) більша, ніж іонів неперехідних елементів.

6. Більшість сполук *d*-елементів мають характерне забарвлення, що відрізняє їх від *s*-металів

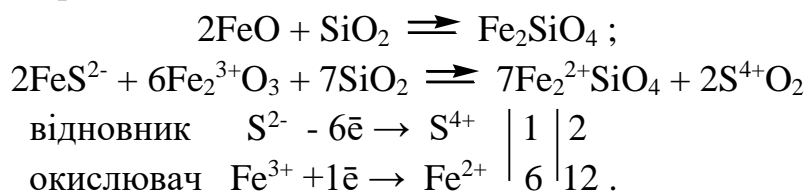
Оскільки курс хімічної дисципліни профільовано для підготовки фахівців у вищих навчальних закладах з інжинірингу електроенергетичних систем з відновлювальними джерелами, для ілюстрації закономірностей зміни хімічних властивостей *d*-елементів, акцентовано увагу на тих, що суттєво впливають на стан електроенергетики і електротехніки, тобто: **Cu, Ag, Zn, Cd, Mn, Fe.**

Купрум (Мідь).

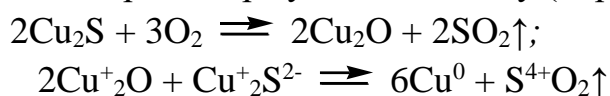
Фізичні властивості міді. Чиста мідь – м'який, блискучий метал, червоно-рожевого кольору. Відноситься до групи важких металів (табл. 31). Висока тепло- та електропровідність, стійкість до корозії, ковкість – якості, які обумовлюють широке застосування міді в техніці. Більш 50% всієї міді використовує електротехнічна промисловість. Біля 30÷40% міді використовується у металургійній промисловості для одержання сплавів .

Мідні сплави поділяють на латуні, бронзи та мідно-нікелеві сплави. Наприклад: *бронза* (90% Cu + 10% Sn); *алюмінієва бронза* (89% Cu + 11% Al); *берилієва бронза* (95% Cu + 5% Be); *латунь* (90% Cu + 10% Zn) - сплав томпак; *мельхіор* (68% Cu + 30% Ni + 1% Mn + 1% Fe); *нейзільбер* (65% Cu + 20% Zn + 15% Ni); *нікелевий монетний сплав* (75% Cu + 25% Ni); *твердий приній* з температурою плавлення 600÷1000 °C (Cu + 1÷70% Ag); *сплав Деварда*, як відновник у хімічному синтезі та аналізі (50% Cu + 45% Al + 5% Zn); сплави опору (електричний опір майже не залежить від температури) як *манганин* (82÷84% Cu + 12÷15% Mn + 2÷4% Ni), *константан* (57% Cu + 41% Ni + 1% Fe + 1% Mn), *нікелін* (56% Cu + 31% Ni + 13% Zn).

Одержання міді. При добуванні міді із сульфідних руд (після їх збагачення) концентрати руди обпалюють. В цій операції основна кількість сульфідів перетворюється на оксиди. До обпаленої руди, що може містити Cu_2S , Cu_2O , FeO , Fe_2O_3 , FeS та інші сполуки, а також частково пусту породу додають флюси (SiO_2 , CaCO_3) і переплавляють на шлак, який утворюється внаслідок наступних реакцій:



Після відокремлення шлаку крізь розплавлену руду у спеціальних конверторах продувають повітря і одержують металічну (чорнову) мідь:

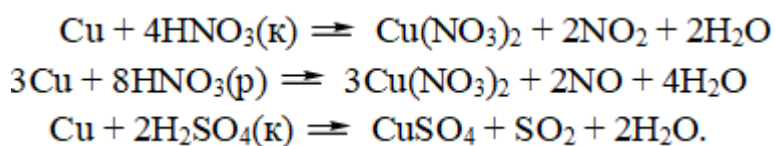


Далі очистку чорної міді проводять електролітичним шляхом. Анод, виготовлений з чорної міді, занурюють в електроліт - розчин CuSO_4 , який підкислений H_2SO_4 . Як катод використовують тонкі пластини з чистої міді. В результаті електролізу на катоді виділяється чиста мідь (99,95 ÷ 99,99 % Cu).

Хімічні властивості міді. Зовнішній електронний рівень міді - $3d^{10}4s^1$, що і обумовлює її хімічні властивості. На d -підрівні атома міді повинно було б розміщуватися 9 електронів, оскільки мідь є передостаннім d -елементом 4 періоду, Але відбувається «провал» s -електрона на d -підрівень, що доцільно з енергетичної точки зору завдяки стійкості електронної конфігурації d^{10} . Існує ряд сполук, в яких мідь виявляє ступінь окислення 1+, завдяки наявності одного s -електрона на зовнішньому енергетичному рівні. Але s -електрон, що провалився на d -підрівень, зберігаючи певну мобільність, може мігрувати за наявності елементів-окислювачів. В цих випадках мідь виявляє ступінь окислення 2+.

Оскільки мідь в ряду активності знаходиться справа від водню, в кислотах-неокислювачах вона не розчиняється (не реагує з ними).

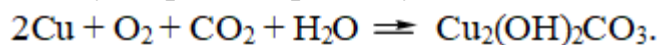
Досить легко мідь за механізмом окисно-відновних процесів взаємодіє з нітратною розведеною і концентрованою кислотою та сульфатною концентрованою кислотою:



Кисневі сполуки міді. Мідь безпосередньо взаємодіє з киснем за високих температур. Внаслідок прожарювання міді до 400 °C на повітрі утворюється

купрум(II) оксид: $2\text{Cu} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CuO}$, а при обмеженому доступі повітря і температурі 800 °С – купрум(I) оксид: $4\text{Cu} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Cu}_2\text{O}$.

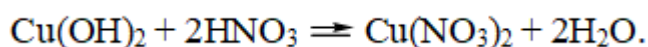
На повітрі за наявності вологи та карбон(IV) оксиду мідь окислюється з утворенням зеленого нальоту гідроксокарбонату:



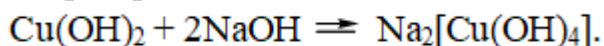
При дії на розчини купрум(II) солей лугами утворюється осад купрум(II) гідроксиду блакитного кольору: $\text{CuSO}_4 + 2\text{KOH} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$.

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ існує у двох формах – аморфній та кристалічній. Аморфний осад навіть при зберіганні під водою легко втрачає воду і трансформується на купрум(II) оксид.

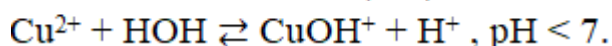
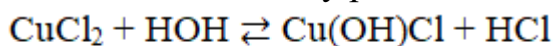
$\text{Cu}(\text{OH})_2$ легко розчиняється в кислотах з утворенням відповідних солей:



Купрум(II) гідроксид – слабка основа, але при взаємодії з концентрованими розчинами лугів виявляє амфотерні властивості:



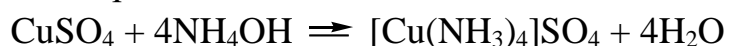
Всі солі міді підлягають гідролізу по катіону, або по катіону та аніону. Розчини таких солей здебільшого мають кислу реакцію:



Комплексні сполуки міді. Наявність у складі міді(I) та міді(II) вільних 4s- та 4p-орбіталей надає цим іонам комплексоутворюючі властивості. Сполуки міді(I) мають найбільш характерне координаційне число 2, а сполуки міді(II) – 4. Для обох ступенів окислення міді характерні комплекси катіонного і аніонного характеру, що визначаються хімічною природою лігандів.

Для міді(II) характерним є утворення великої кількості стійких комплексних сполук, перш за все з N- та O-донорними лігандами, в тому числі з полікарбонowymi кислотами та амінокислотами.

Практично всі бінарні сполуки купрум(II) при взаємодії з розчинами амоніаку утворюють комплексні катіони $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, що надає розчинам інтенсивно синього забарвлення:



Цей ефект використовується в аналітичній хімії для визначення іонів Cu^{2+} :



За аналогічним механізмом в амоніаку розчиняються малорозчинні сполуки купрум(II): $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Цей розчин (реактив Швейцера) використовується для розчинення целюлози при виробництві штучного шовку.

Як комплексні сполуки, де лігандами є молекули води, можна розглядати солі міді(II), що кристалізуються з водних розчинів у вигляді кристалогідратів.

Із солей *купрум*(II) найбільше значення мають вказані нижче.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – *купрум сульфат* (мідний купорос, синій камінь) використовується для добування мінеральних барвників, консервування деревини, вичинки шкір, як вихідна речовина для електрохімічного одержання міді, як протрава для фарбування текстилю, як антисептичний та в'яжучий лікувальний засіб.

Всі солі міді отруйні; подразнюють слизову оболонку, ушкоджують шлунково-кишковий тракт, викликають нудоту, блювання, захворювання печінки. Вдихання пилу сполук міді викликає хронічне отруєння.

ГДК для аерозолів міді 1 мг/м^3 , питної води 1 мг/м^3 , для рибних водоймищ $0,01 \text{ мг/дм}^3$, у стічних водах $0,5 \text{ мг/дм}^3$.

Срібло (Аргентум) – елемент першої групи побічної підгрупи. Природне срібло – суміш стабільних ізотопів: $^{107}_{47}\text{Ag}$ (51,35%) і $^{109}_{47}\text{Ag}$ (48,65%). З радіоактивних ізотопів найбільш важливе значення має $^{110}_{47}\text{Ag}$ ($T_{1/2} = 253$ дні).

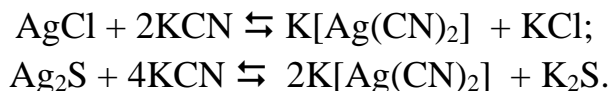
Вміст срібла в літосфері $5 \cdot 10^{-6}$ % мас., у земній корі $7 \cdot 10^{-6}$ %, у морській воді $1,5 \cdot 10^{-8}$ – $2,9 \cdot 10^{-7}$ %, прісній – $2,7 \cdot 10^{-8}$ %. У самородному стані воно зустрічається дуже рідко. В природі срібло існує у вигляді більше 60 мінералів, серед яких переважають сульфідні: аргентиту Ag_2S , піраргіриту Ag_3SbS_3 , пруститу Ag_3AsS_3 . Срібло трапляється як домішка до сульфідних руд таких металів, як Pb, Cu, Zn, Cd, з яких воно добувається. Мінімальним промисловим вмістом срібла в рудах вважається 0,02%.

Загальні запаси срібла складають біля 505 тис. т, а його річне виробництво – біля 10 – 15 тис. т.

За *фізичними властивостями* срібло - блискучий білий метал, має найвищу серед усіх металів електро- і теплопровідність, здатність відбивати світло, особливо в інфрачервоній та видимій області спектра.

Добувають основну частину срібла пірометалургійним способом під час переробки свинцевих, мідних та цинкових руд. Срібло виділяється як складова частина неочищених (технічних) металів, які в подальшому очищають електролізом. Електролітом для цього є нітрат срібла, катодом служать пластини з чистого срібла, а анодом – технічний метал (афінаж).

Гідрометалургійні способи одержання срібла застосовують рідше. Один з промислових гідрометалургійних методів полягає у вилуговуванні срібла ціанідом лужних металів:



Для того щоб змістити рівновагу другого рівняння в правий бік, необхідно видалити іони S^{2-} , що досягається продуванням повітря. При цьому іони S^{2-} окислюються до $S_2O_3^{2-}$ або SO_4^{2-} . Одержаний ціанід відновлюється цинковим пилом: $2K[Ag(CN)_2] + Zn \rightleftharpoons K_2[Zn(CN)_4] + 2Ag\downarrow$.

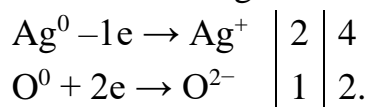
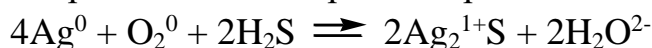
Срібло може бути одержано також методом амальгамування (за аналогією із золотом). Цей метод базується на здатності срібла розчинятися у ртуті з утворенням амальгами.

Одержане за одним з наведених способів *sure срібло* підлягає очищенню – рафінуванню. Рафінування виконують електролітичним шляхом.

Хімічні властивості срібла та його сполук. Срібло ні за звичайної, ні за високої температури не окислюється киснем, іонами водню, водою і кислотами, але може окислюватися озоном, азотною і концентрованою сірчаною кислотою за температури вище 160^0C : $Ag^0 + 2HN^{5+}O_3 \rightleftharpoons Ag^{1+}NO_3 + N^{4+}O_2 + H_2O$;



На повітрі срібло легко окислюється киснем у присутності сірководню, чим і пояснюється почорніння з часом срібних предметів:

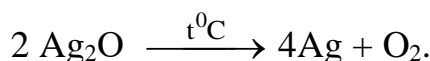


При дії лугів на розчини, що містять Ag^+ , випадає бурий осад оксиду Ag_2O : $2AgNO_3 + 2KOH \rightarrow Ag_2O + 2KNO_3 + H_2O$.

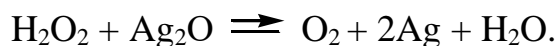
Утворення осаду оксиду срібла обумовлено тим, що гідроксид срібла $AgOH$ існує тільки в дуже розведених розчинах і під час виділення він розкладається на Ag_2O і H_2O : $2AgOH \rightleftharpoons Ag_2O + H_2O$.

Оксид Ag_2O (розчинність у воді $0,01\text{г/дм}^3$ за 20^0C) має лужну реакцію оскільки $AgOH$ – сильна основа. Тому солі Ag^+ не підлягають гідролізу.

Оксид срібла розкладається вже за температури 300^0C на Ag^+ і O_2 :



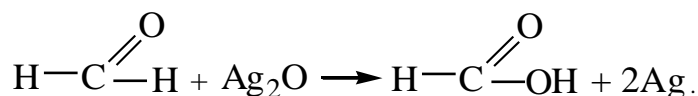
Завдяки наявності іона Ag^+ оксид срібла відновлюється воднем вже за 100^0C , а пероксидом водню за звичайної температури:



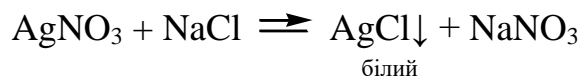
Розповсюдженні солі срібла (I): $AgNO_3$, $AgClO_4$, $AgClO_3$ (розчинні у воді), важкорозчинні галогеніди - $AgCl$ (білий) $AgBr$ і AgI (блідо-жовті). Взагалі нітрат срібла є вихідним продуктом для виготовлення інших сполук срібла.

Галогеніди срібла під дією світла розкладаються з виділенням срібла. Тому їх широко використовують для нанесення світлочутливих шарів на фотопапері, плівці, тощо: $2AgBr + hv \rightarrow 2Ag + Br_2$.

Всі солі срібла легко відновлюються з виділенням металічного срібла. Якщо до аміачного розчину оксиду срібла додати в якості відновника глюкози або формаліну, то металеве срібло виділиться у вигляді суцільної блискучої плівки, чим і користуються для виготовлення дзеркал:

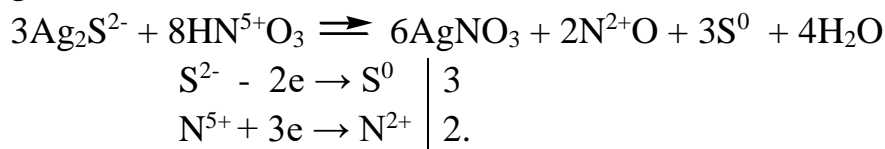


Для якісного визначення іонів Ag^+ користуються реакцією з іонами Cl^- :

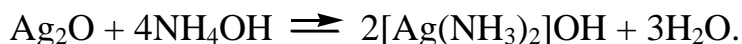


або хромат – іонами: $2\text{AgNO}_3 + \text{K}_2\text{CrO}_4 \rightarrow \underset{\text{червоний}}{\text{Ag}_2\text{CrO}_4\downarrow} + 2\text{KNO}_3.$

Із усіх сполук срібла найменшу розчинність має сульфід срібла Ag_2S (ДР $\approx 10^{-50}$). Його можна одержати дією сірководню на розчини солей срібла. Розчинити Ag_2S можна дією азотної кислоти:



Для срібла (I) характерні реакції *комплексотворення* з координаційним числом комплексотворювача 2. Особливо міцними є аміносполуки, а тому Ag_2O добре розчиняється в розчинах аміаку з утворенням сильної основи:



$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ є сильною основою і за силою наближаються до лугів. Це є наслідком зменшення поляризаційної дії Ag^+ на іони OH^- за рахунок екранування їх молекулами аміаку.

В ряду $\text{AgCl} - \text{AgBr} - \text{AgI}$ розчинність солей зменшується. Але хлорид і бромід срібла розчиняються в надлишку розведеного аміаку з утворенням аміакатів: $\text{AgCl} + 2\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}.$

Під дією кислот аміакати срібла руйнуються і в осад знову випадають малорозчинні галогеніди: $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl} + 2\text{HNO}_3 \rightleftharpoons 2\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{AgCl}\downarrow.$

Галогеніди срібла легко розчиняються у тіосульфаті натрію:



Ця реакція використовується у фотографії для видалення галогенідів срібла (процес фіксації).

Крім аміачних і тіосульфатних комплексів для срібла є характерним утворення ціанідного комплексу $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, який широко використовується як електроліт для гальванічного покриття.

Чисте срібло внаслідок його м'якості і тягучості майже не використовується. З його сплавів із міддю виготовляють монети, ювелірні

вироби, лабораторний посуд. Сріблом, як найкращим провідником струму, покривають радіодеталі. Крім того, покриття сріблом інших металів – спосіб захисту їх від корозії.

Значна кількість срібла витрачається на виготовлення срібно-цинкових акумуляторів.

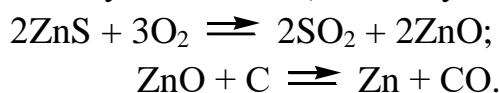
ГДК срібла у повітрі 0,1 – 0,5 мг/м³.

Цинк. Природний цинк являє собою суміш п'яти стабільних ізотопів: $^{64}_{30}\text{Zn}$ (48,89%), $^{66}_{30}\text{Zn}$ (27,81%), $^{67}_{30}\text{Zn}$ (4,11%), $^{68}_{30}\text{Zn}$ (18,57%), $^{70}_{30}\text{Zn}$ (4,11%). Із дев'яти радіоактивних ізотопів цинку найбільше науково-технічне значення має $^{65}_{30}\text{Zn}$ (T_{1/2}=245 діб).

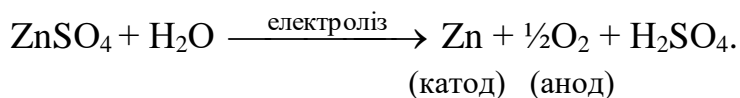
Цинк широко розповсюджений у природі і зустрічається в невеликих кількостях у складі мінералів. Головний мінерал цинку – сфалерит ZnS (цинкова обманка) входить до складу багатьох сульфідних комплексних руд.

Фізичні властивості цинку. Цинк – сріблясто-білий з ледь помітним блакитним відтінком метал середньої твердості; густина його 7130 кг/м³. При зберіганні на повітрі темнішає внаслідок утворення тонкого шару оксиду, який захищає метал від подальшого окислення. За кімнатної температури - крихкий, але при 100÷150° С стає тягучим і легко прокатується у тонкі листи – *цинкова фольга*.

Одержання цинку. На металургійну переробку надходить цинковий концентрат, який одержують шляхом збагачення комплексних руд (вміст цинку складає 40÷60%). Цинковий концентрат підлягає обпалюванню для переведення сірчастого цинку в оксид. Цинк добувають відновленням оксиду вуглецем:



На даний час половина світового виробництва цинку здійснюється гідрометалургійним шляхом, за яким після обпалювання, цинкову руду обробляють сірчаною кислотою і далі виділяють цинк за допомогою електролізу:



Найбільш важливим напрямком промислового використання цинку є покриття залізних виробів з метою запобігання їх корозії.

Іншим напрямком використання цинку є виготовлення сплавів (латунь, дюраль) для лиття під тиском.

Цинк застосовується як відновник при одержанні бору та кремнію.

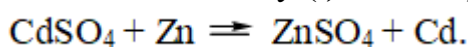
Хімічні властивості цинку. На зовнішньому енергетичному рівні Zn два s-електрони. Проявляючи ступінь окислення 2+, він повинен мати спільні

властивості з лужноземельними елементами (у першу чергу з кальцієм). Але спостерігається суттєва різниця між цинком та кальцієм. Передостанній рівень цинку складається з 18 електронів $3s^23p^63d^{10}$, а кальцію з $8-3s^23p^6$.

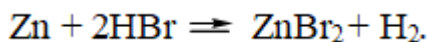
Зростання заряду ядра від +20 у кальцію до +30 у цинку викликає значне стискання електронної оболонки цинку. Внаслідок чого обидва зовнішні *s*-електрони цинку розташовані ближче до ядра, ніж у кальцію і зв'язані з ядром сильніше. Цим пояснюється той факт, що цинк менш електропозитивний, ніж кальцій.

Цинк активний метал і утворює сполуки майже з усіма неметалами.

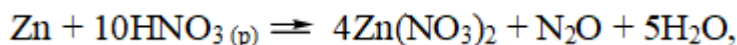
Цинк є сильним відновником і здатний заміщувати метали (Mn, Fe, Ni, Cu, Cd) у їх солях. Головним промисловим методом добування кадмію є виділення його із розчинів за допомогою цинкового пилу (*цементация*):



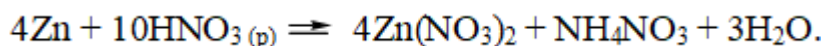
Цинк легко витискає водень з розведених кислот-неокисників:



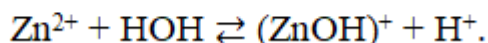
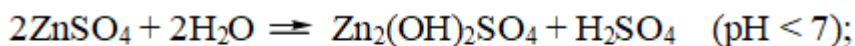
Розведену нітратну кислоту цинк у компактному стані відновлює до N_2O :



а порошкоподібний цинк – до NH_4^+ :



Солі кисневмісних кислот цинку – нітрат, сульфат, хлорат – розчинні у воді, але з часом підлягають гідролізу з утворенням погано розчинних основних солей:



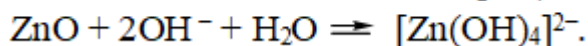
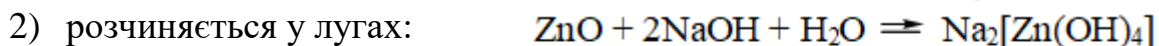
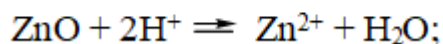
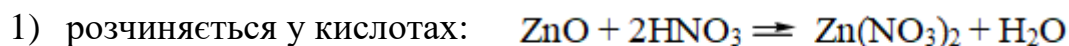
Цинк карбонати, фосфати, силікати у воді малорозчинні.

Із солей найбільше практичне значення має *цинковий купорос* $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Найважливіше використання цинк сульфату – добування віскози.

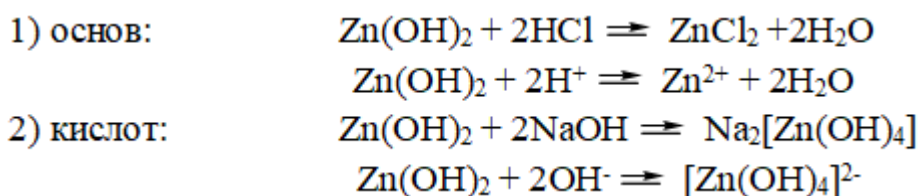
Кисневі сполуки цинку. Цинк утворює лише один оксид ZnO – кристали білого кольору, практично нерозчинні у воді.

Оксид цинку має амфотерні властивості:

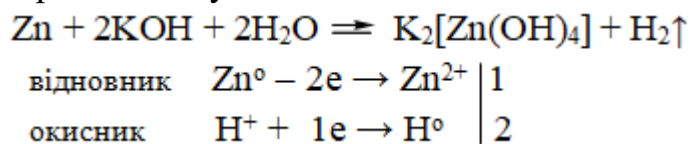


Цинк оксиду ZnO відповідає цинк гідроксид $\text{Zn}(\text{OH})_2$ нерозчинний у воді, який одержують дією лугів на розчини солей цинку в еквівалентних (стехіометричних) співвідношеннях: $\text{ZnSO}_4 + 2\text{KOH} \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{OH})_2\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4$.

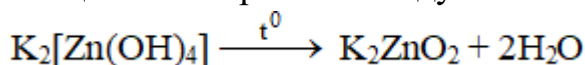
Цинк гідроксид також амфотерна сполука і може одночасно виявляти такі властивості:



Солі, що одержують взаємодією цинк гідроксиду з лугами, мають назву *гідроксоцинкати*. Останні утворюються також під час розчинення цинку у висококонцентрованих розчинах лугів:

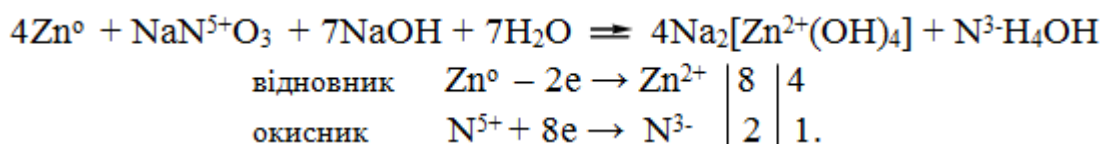


При нагріванні гідроксоцинкати втрачають воду:



При підкисленні лужного розчину гідроксоцинкату знову випадає осад цинк гідроксиду: $\text{Na}_2[\text{Zn(OH)}_4] + 2\text{HCl} \rightleftharpoons \text{Zn(OH)}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl}$.

Атомарний водень, що виділяється при взаємодії цинку з лугом, має дуже сильні відновні властивості і може відновлювати нітрати до амоніаку:



Комплексні сполуки цинку. Для цинку характерні координаційні числа 4 та 6, що відповідає sp^3 - і sp^3d^2 -гібридизації орбіталей.

Комплексні сполуки цинку з N- та O-донорними лігандами менш стійкі у водних розчинах, ніж комплекси інших d -металів (напр. Fe, Co, Cu). Катіон Zn^{2+} утворює стійкі комплекси тільки з полідентатними N- та O-донорними лігандами (етилендіамін, етилендіамінтетраацетат), де позначається вплив хелатування. Ефект хелатування сильно виявляється при комплексоутворенні з аніонами карбонових та амінокислот.

Для комплексних сполук цинку з координаційним числом 4 характерне тетраедричне розташування лігандів, а для комплексів з числом 6 – октаедричне.

При розчиненні солей цинку у воді, а також при взаємодії ZnO та Zn(OH)_2 з кислотами утворюються аквакомплекси типу $[\text{Zn(H}_2\text{O)}_4]^{2+}$, $[\text{Zn(H}_2\text{O)}_6]^{2+}$. Наприклад, $\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} - [\text{Zn(H}_2\text{O)}_6](\text{NO}_3)_2$; $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - [\text{Zn(H}_2\text{O)}_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ і т.д.

З інших комплексів катіонного типу найбільш стійкими є амінокомплекси: $[\text{Zn(NH}_3)_4]^{2+}$ та $[\text{Zn(NH}_3)_6]^{2+}$.

Кадмій. Природний кадмій складається із суміші 8 стабільних ізотопів з масовими частками $^{106}_{48}\text{Cd}$ (1,215%); $^{108}_{48}\text{Cd}$ (0,875%); $^{110}_{48}\text{Cd}$ (12,39%); $^{111}_{48}\text{Cd}$ (12,75%); $^{112}_{48}\text{Cd}$ (24,07%); $^{113}_{48}\text{Cd}$ (12,26%); $^{114}_{48}\text{Cd}$ (28,86%); $^{116}_{48}\text{Cd}$ (7,58%); Одержано штучні радіоактивні ізотопи кадмію $^{109}_{48}\text{Cd}$ ($T_{1/2} = 470$ днів); $^{115}_{48}\text{Cd}$ ($T_{1/2} = 53$ години).

Середній вміст кадмію в літосфері $1,3 \cdot 10^{-5}$ % мас., у воді морів і океанів $0,00011$ мг/дм³.

Кадмій утворює мінерали: *грінокіт* – CdS (77,7% Cd) і дуже рідкісні та мало вивчені *отавіт* CdCO_3 і *монтепоніт* CdO . Домішки кадмію (тисячні частки %) входять до складу гідротермальних руд, де він присутній у сфалериті, галеніті та інших сульфідних мінералах. Найчастіше сполуки кадмію є супутниками цинкових руд – галмею, цинкової обманки.

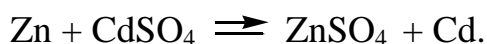
Світові ресурси кадмію оцінюються на рівні 20 млн.т, а його виробництво складає біля 15000 т на рік.

За *фізичними властивостями* кадмій – м'який ковкий, білий, блискучий метал. Він тягучий і в'язкий, його можна прокатувати в листі і витягнути у проволочку. Питома електропровідність кадмію складає 21,5%, а теплопровідність 22% відносно цих же параметрів срібла.

Одержання кадмію. Внаслідок того, що сполуки кадмію в природі завжди супроводжують сполуки цинку, сировиною для одержання кадмію є цинкові руди. Це дозволяє одночасно одержувати кадмій і цинк. Оскільки кадмій більш леткий (його $T_{\text{кип.}} = 765^{\circ}\text{C}$, а для цинку 906°C) він концентрується в перших порціях цинку, що переганяється. В такому конденсаті цинковому пилу вміст кадмію досягає 5%.

Вилучення кадмію із цинкового пилу відбувається сухим і мокрим способами. За першим способом до цинкового пилу, що містить кадмій, додають кокс і переганяють. Кадмій збирається у перших порціях дистилляту. За допомогою таких повторних перегонки одержують чистий кадмій.

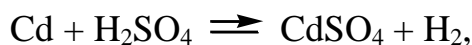
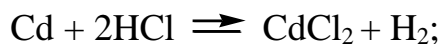
Мокрий спосіб полягає в тому, що цинковий пил, який містить кадмій, розчиняють у соляній або сірчаній кислоті і розчин піддають електролізу або кадмій відновлюють металічним цинком:



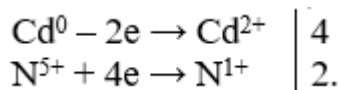
Зовсім чистий кадмій одержують подальшою очисткою продукту електролізом, возгонкою в струмені водню або у вакуумі.

За *хімічними властивостями* кадмій досить активний метал, однак його активність нижча, ніж у цинку. У сполуках кадмій виявляє ступінь окислення 2+ (як і цинк).

Кадмій з лугами не взаємодіє оскільки не виявляє амфотерних властивостей, а в кислотах розчиняється менш енергійно ніж цинк. З розведених HCl і H₂SO₄ кадмій досить повільно витискає водень:

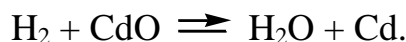


розведена азотна кислота окислює його за наступною схемою:



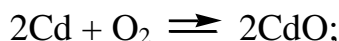
Кадмій в атмосфері кисню згорає з утворенням оксиду CdO.

Оксид кадмію – коричнева тверда речовина, нерозчинна у воді, відноситься до основних оксидів, з кислотами утворює відповідні солі. При нагріванні в атмосфері водню до 300⁰С він відновлюється:

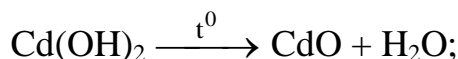


Оксид кадмію одержують:

1) нагріванням металу в атмосфері кисню або повітря:



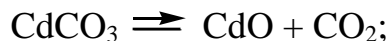
2) прожарюванням гідроксиду кадмію:



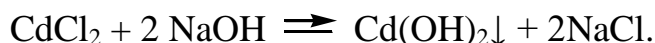
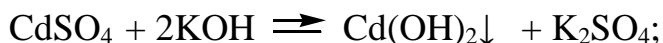
3) обпалюванням сульфїду кадмію:



4) прожарюванням його солей вугільної або азотної кислоти:

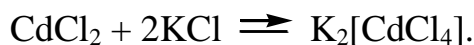
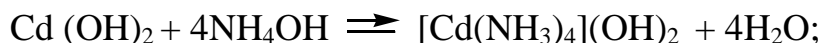


Гідроксид кадмію одержують при взаємодії розчинних солей кадмію і лугів:



Солі кадмію здебільшого безбарвні; більшість із них у воді не розчиняються, за винятком Cd(NO₃)₂, CdCl₂, CdSO₄, CdJ₂.

Кадмій виявляє схильність до комплексоутворення сильніше ніж цинк. Для комплексних сполук кадмію характерним є координаційне число 4 і тетраедричне розташування лігандів. Так, за рахунок комплексоутворення гідроксид кадмію здатний розчинятися у розчині аміаку:



Іони кадмію Cd²⁺ здатні також утворювати комплекси з координаційним числом 6. Це, в першу чергу, аквакомплекси [Cd(H₂O)₆]²⁺, але в окремих випадках можуть бути аміакати, галогенїди, псевдогалогенїди.

Кадмій використовують для одержання легкоплавких сплавів, гальванічних покриттів, електродів лужних акумуляторів. Із солей кадмію найбільше використання має сульфід. Він використовується для виготовлення фарби.

Завдяки високій здатності до захоплення теплових нейтронів із кадмію виготовляють регулюючі і компенсуючі стержні, а також аварійні стоп – стержні ядерних реакторів.

За біологічною дією пара кадмію та його сполуки – токсичні речовини. Кадмій може накопичуватися в організмі. Симптомами гострого отруєння солями кадмію є блювота та судоми. Розчинні сполуки кадмію після всмоктування у кров уражують нервову систему, печінку та нирки, порушують фосфорно-кальцієвий обмін, призводять до анемії і руйнування кісток.

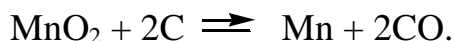
ГДК кадмію у стічних водах для солей 0,1 мг/дм³, у питній воді 0,01 мг/дм³.

Манган – типовий представник *d*-елементів VII групи побічної підгрупи. В природі марганець зустрічається у вигляді одного стабільного ізотопу ⁵⁵₂₅Mn. Із штучних радіоактивних ізотопів марганцю найважливішим вважаються ⁵²₂₅Mn (T_{1/2}=2,57 години).

Вміст марганцю в земній корі біля 0,1% за масою, у воді океанів 2·10⁻⁷%. У вільному стані в природі марганець не зустрічається. Він входить до складу великої кількості мінералів переважно оксидного типу. Найбільше розповсюджені *піролюзит* – MnO₂, *бруніт* – MnO₃, *марганцевий блиск* – MnS, *гаусманіт* – MnCO₃, *манганіт* – MnOOH, *брауніт* 3Mn₂O₃·MnSiO₃, *псіломелан* – Ba(Mn²⁺, Mn⁴⁺)₉O₁₈·2H₂O. В Україні Нікопольське родовище марганцевої руди із вмістом до 55% MnO₂ вважається одним з найбільших у світі. Загальний світовий видобуток марганцевих руд складає 20-25 млн. т на рік.

У вільному компактному стані марганець – метал, сріблясто-білого кольору, досить крихкий, зовні нагадує залізо, але більш твердий. В інтервалі температур до 1150°C існує у вигляді чотирьох алотропічних модифікацій: α-марганець стійкий при температурі до 727⁰ С, β-марганець – до 1101⁰С, γ-марганець – у інтервалі 1101-1137⁰ С і δ-марганець – вище 1137⁰ С.

Добування марганцю. Раніше марганець одержували відновленням оксиду марганцю (IV) вуглецем:

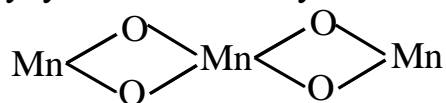


Але одержаний таким способом метал завжди мав домішки карбїду марганцю Mn₃C.

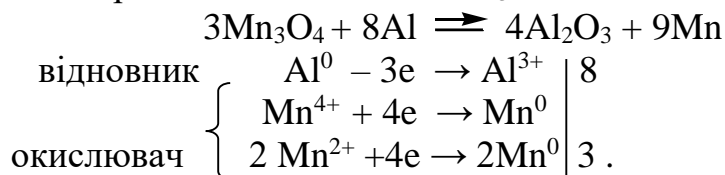
У кінці XIX сторіччя широке розповсюдження дістав алюмотермічний спосіб добування марганцю. За цією технологією піролюзит взаємодіяв з

алюмінієм надто енергійно, що викликало певні технологічні ускладнення. Тому спочатку піролюзит прожарювали з метою перетворення його на оксид марганцю (II, IV) – Mn_3O_4 ($2MnO \cdot MnO_2$): $3MnO_2 \rightleftharpoons Mn_3O_4 + O_2$.

При цьому графічну формулу Mn_3O_4 можна уявляти так :



Далі відбувається реакція відновлення Mn_3O_4 алюмінієм:



Однак і за цим способом добування чистота марганцю не перевищувала 95% і для його очищення потрібно була додаткова перегонка в електричних печах при зниженому тиску. Остання операція вимагала додаткових енергоємних технічних операцій.

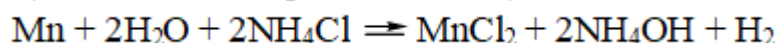
На сьогоднішній день дуже чистий марганець добувають шляхом електролізу водних розчинів сульфатів або хлоридів.

Хімічні властивості. Валентними електронами мангану, що обумовлюють його хімічні властивості, є $3d^54s^2$. В утворенні хімічних зв'язків можуть брати участь від $4s^2$ до $3d^54s^2$ електронів; у першому випадку ступінь окислення мангану дорівнює 2+, у останньому – 7+. Всі інші ступені окислення розміщуються в межах наведеного інтервалу і залежать від кількості $3d^5$ електронів мангану, що беруть участь в утворенні зв'язків.

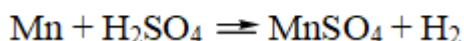
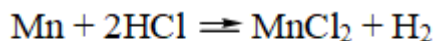
Манган відноситься до активних металів.

В ряді активності манган знаходиться набагато лівіше від водню (між алюмінієм та цинком), а тому він витісняє водень із води та кислот. З холодною водою манган взаємодіє дуже повільно, але при нагріванні реакція прискорюється: $Mn + 2H_2O \rightleftharpoons Mn(OH)_2 + H_2 \uparrow$.

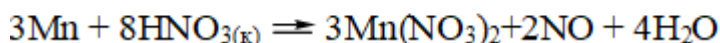
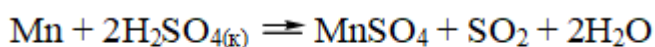
У присутності амоній хлориду, який заважає утворенню малорозчинного манган(II) гідроксиду, манган легко розчиняється у воді:



З розведеними кислотами (крім HNO_3) манган взаємодіє з виділенням водню (роль окисника виконує H^+):

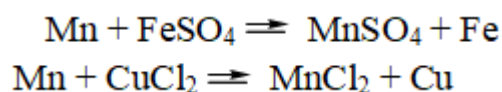


З концентрованими сульфатною та нітратною кислотами мають місце реакції:



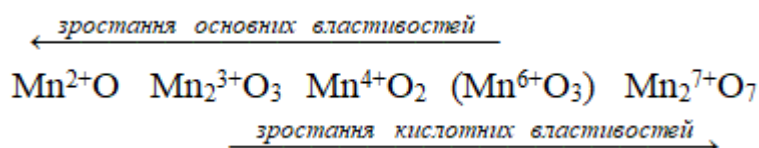
Ці реакції відбуваються тільки при нагріванні, оскільки на холоді названі кислоти *пасивують* метал (вкривають щільною плівкою оксиду металу).

Манган витісняє метали, що знаходяться в ряду активності правіше нього в реакціях взаємодії з солями цих металів:



Кисневі сполуки мангану. Манган утворює ряд сполук з киснем – оксиди та гідроксиди, основні характеристики яких наведені у таблиці 7.

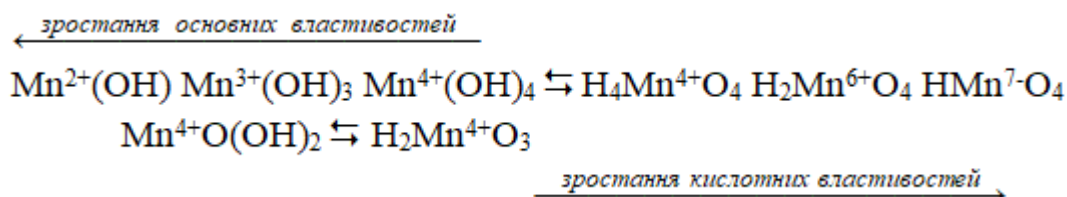
Характер і властивості манган оксидів і гідроксидів відповідно змінюються в залежності від ступеню окислення металу.



Таблиця 7 - Кисневі сполуки мангану

Оксид	Тип оксиду	Гідроксид, що відповідає оксиду	Тип гідроксиду	Назва кислоти	Назва солей
MnO	основний	Mn(OH) ₂	малорозчинна основа		
Mn ₂ O ₃	основний	Mn(OH) ₃	малорозчинна основа		
MnO ₂	амфотерний	Mn(OH) ₄ ⇌ H ₄ MnO ₄ MnO(OH) ₂ ⇌ H ₂ MnO ₃	амфотерний амфотерний	ортоманганітна (ортомарганцевиста) метаманганітна (метамарганцевиста)	ортоманганіти метаманганіти
(MnO ₃)	кислотний (у вільному стані не виявлено)	(H ₂ MnO ₄)	кислота (у вільному стані не виявлена)	манганатна (марганцевиста)	манганати
Mn ₂ O ₇	кислотний	HMnO ₄	кислота	перманганатна (марганцева)	перманганати

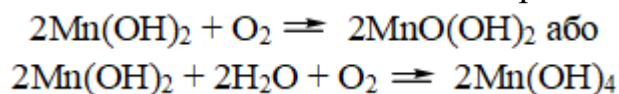
У повній відповідності із властивостями оксидів знаходяться властивості гідроксидів:



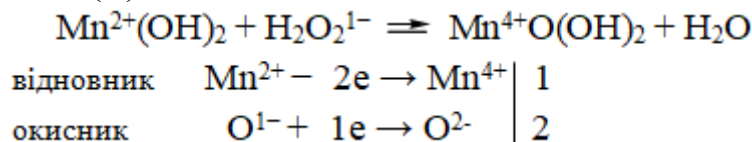
Манган(II) оксиду відповідає манган(II) гідроксид – Mn(OH)_2 – малорозчинна сполука білого кольору. Добувають Mn(OH)_2 дією лугів на розчини солей манган(II):

$$\text{MnSO}_4 + 2\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Mn(OH)}_2 \downarrow$$

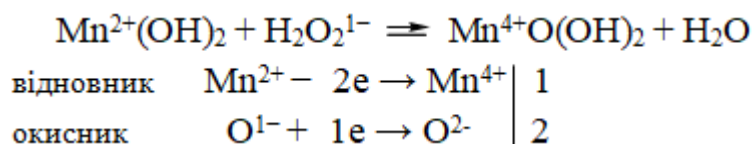
Манган(II) гідроксид швидко окислюється на повітрі киснем:



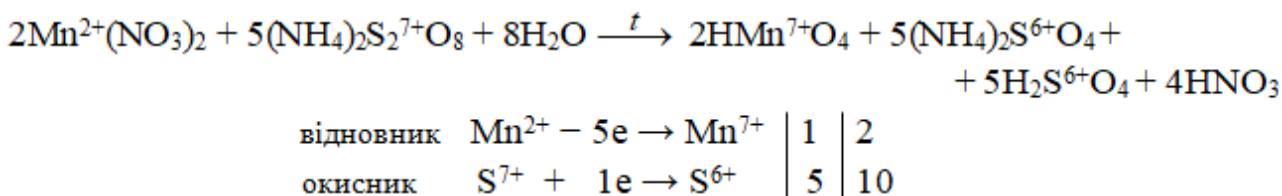
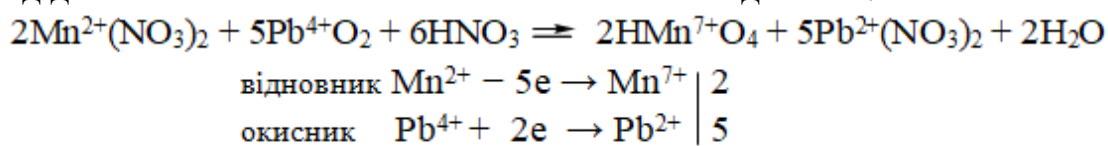
Всі сполуки манган(II) виявляють тільки відновні властивості:



Окислення сполук манган(II) до MnO_2 у великих масштабах відбувається в природі. Сполуки мангану, що вимиваються з гірських порід у величезних кількостях виносяться річками в океани у вигляді гідрокарбонатів. За рахунок розчиненого у морській воді кисню відбувається окислення мангану(II) до MnO_2 , який осаджується на дно:



Під дією сильних окисників Mn^{2+} окислюється до Mn^{7+} :

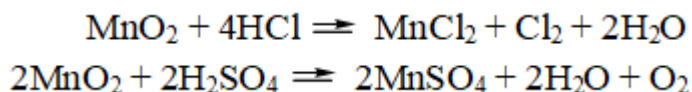


В останніх двох реакціях розчин забарвлюється у рожево-фіолетовий колір внаслідок утворення MnO_4^- -іонів. Ці реакції використовуються в аналітичній хімії для якісного визначення іонів Mn^{2+} .

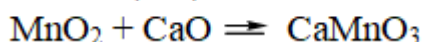
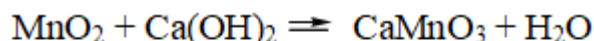
Манган(IV) оксид MnO_2 найбільш стійкий з усіх оксидів мангану. Він зустрічається в природі у вигляді мінералу піролюзиту.

MnO_2 – амфотерний оксид. Але як кислотні, так і основні властивості його виражені слабо.

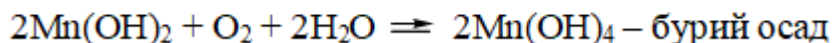
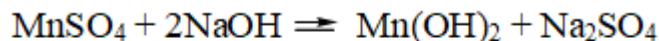
У воді він практично нерозчинний, з сильними кислотами утворює нестійкі солі мангану(IV), де марганець легко відновлюється до сполук мангану(II):



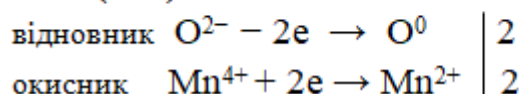
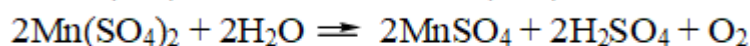
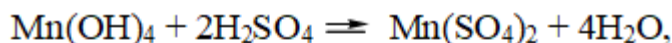
При прожарюванні MnO_2 з основами та основними оксидами утворюються солі – манганіти:



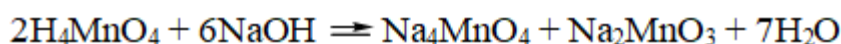
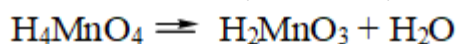
Манган(IV) гідроксид може утворюватися при самовільному окисненні манган(II) гідроксиду киснем повітря:



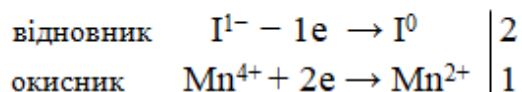
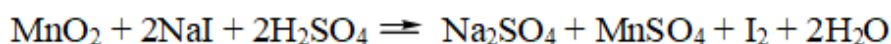
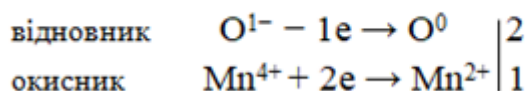
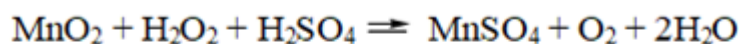
Mn(OH)_4 – амфотерний гідроксид; з сильними кислотами утворює солі мангану(IV), які легко відновлюються:



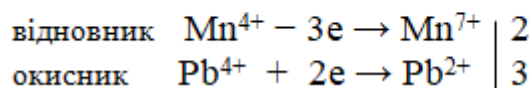
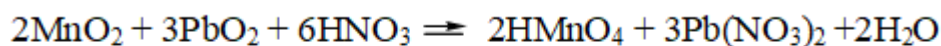
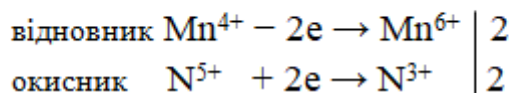
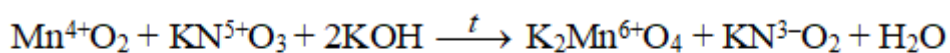
З лугами манган(IV) гідроксид утворює солі двох типів: ортоманганіти та метаманганіти, завдяки тому що ортоманганітна кислота H_4MnO_4 частково втрачає воду і переходить у метаманганітну кислоту H_2MnO_3 :



MnO_2 та його похідні виявляють як окислюючі так і відновні властивості. У кислому середовищі MnO_2 виявляє якості сильного окисника:

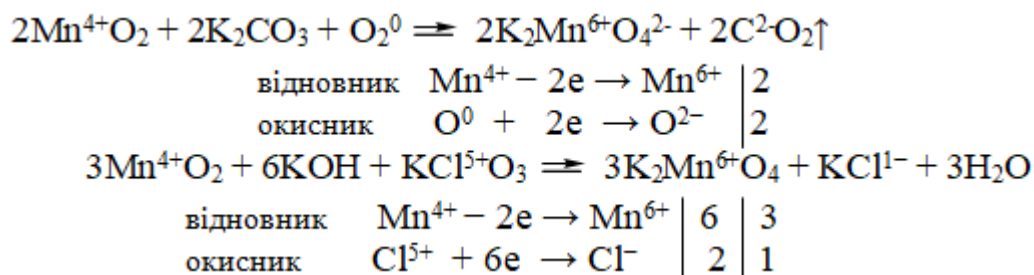


При взаємодії сполук манган(IV) з найбільш сильними окисниками утворюються похідні Mn(VI) і Mn(VII):

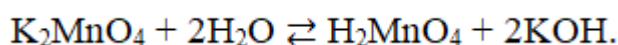


Кисневі сполуки манган(VI) є похідними від манганатної кислоти H_2MnO_4 , ангідридом якої має бути манган(VI) оксид. Але ні оксид, а ні кислоту у

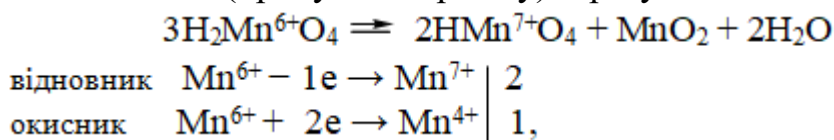
вільному стані не одержано. Проте при сплавленні MnO_2 з лугами або карбонатами у присутності окисників утворюються солі манганатної кислоти:



Манганати забарвлюють розчини у зелений колір (колір іонів MnO_4^{2-}). З часом забарвлення розчину змінюється від зеленого до синього і навіть фіолетового внаслідок гідролізу манганатів:

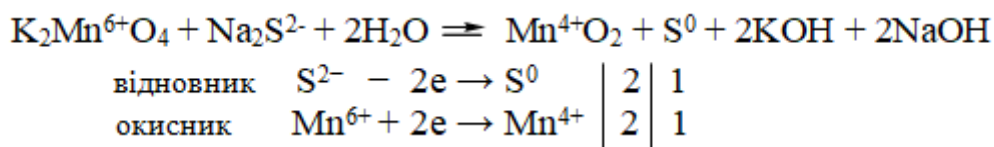
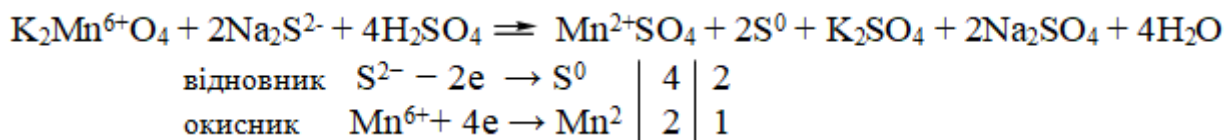


Манганатна кислота (продукт гідролізу) зразу підлягає необоротній дисмутації:

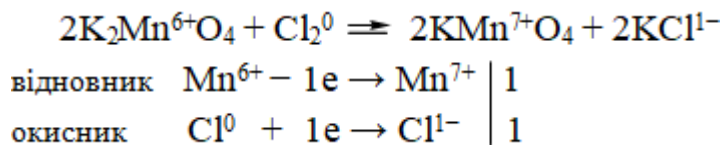


внаслідок чого виникає фіолетове забарвлення (колір іонів MnO_4^{-}). Тому для стабілізації манганатів у розчині (зміщення рівноваги реакції гідролізу) має бути надлишок лугу.

Манганати сильні окисники, вони відновлюються до Mn^{2+} у кислому середовищі, а у нейтральному та лужному – до MnO_2 :

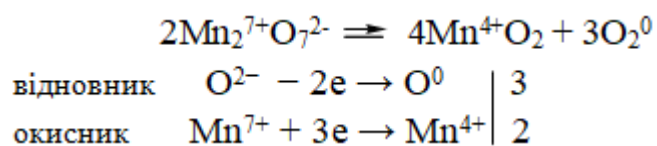


Навпаки, при дії дуже сильних окисників манганати окислюються до найвищого ступеня окислення Mn^{7+} :



Вищу кисневу сполуку марганцю – манган(VII) оксид Mn_2O_7 – можна добути при дії холодної концентрованої сульфатної кислоти на калій перманганат: $2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$.

Mn_2O_7 – темно-зелена або червонувата олієста рідина, стійка при температурі нижче 0°C , при звичайних умовах легко розкладається з вибухом:



Манган(VII) оксид дуже сильний окисник (в контактi з ним папір, спирти, етери самозаймаються), однак завдяки своїй нестійкості в лабораторній практиці не використовується. *Перманганатна кислота* утворюється при взаємодії Mn_2O_7 з водою: $\text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{HMnO}_4$.

HMnO_4 дуже сильна кислота (трохи поступається HClO_4), концентрація у водних розчинах її досягає 20 %. Солі – *перманганати*, мають характерне фіолетове забарвлення, стійкі у водних розчинах і є дуже сильними окисниками. При цьому, ступінь відновлення мангану залежить від умов перебігу окисно-відновних реакцій і, в першу чергу, від рН середовища. Калій перманганат є еталоном класичного окисника.

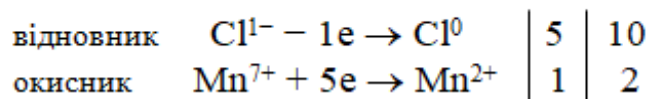
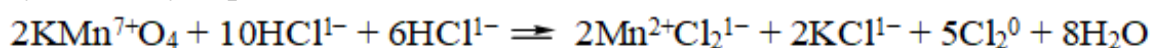
Склад продуктів окисно-відновних реакцій перманганатів залежить від середовища, в якому вони відбуваються (табл. 8).

Таблиця 8 – Вплив середовища на хід окисно-відновних реакцій

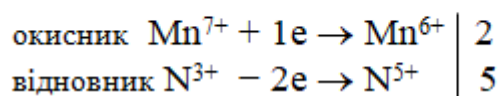
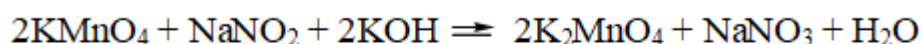
Сполука та її функція	Реакційне середовище	Схема півреакції	Типові продукти
Окисник: KMnO_4	Кисле (H^+ , $\text{pH} < 7$)	$\text{Mn}^{7+} + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	Солі Mn^{2+} та кислотного залишку кислоти, що визначає середовище
Окисник: KMnO_4	Лужне (OH^- , $\text{pH} > 7$)	$\text{Mn}^{7+} + 1e \rightarrow \text{Mn}^{6+}$	Солі марганцевистої кислоти і луку, що визначає середовище
Окисник: KMnO_4	Нейтральне (H_2O)	$\text{Mn}^{7+} + 3e \rightarrow \text{Mn}^{4+}$	MnO_2

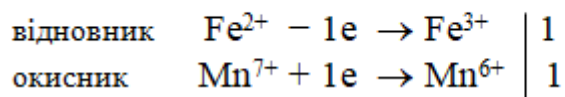
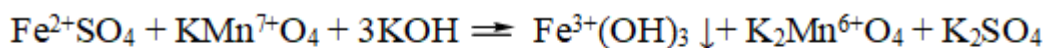
В залежності від середовища реакції відновлення Mn^{7+} із перманганатів відбувається по-різному:

1) у кислому середовищі Mn^{7+} до Mn^{2+} :

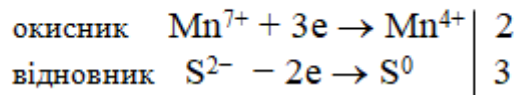
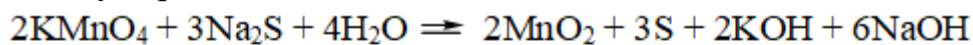


2) у лужному середовищі Mn^{7+} до Mn^{6+} :

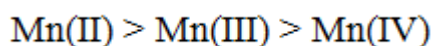




3) у нейтральному середовищі Mn^{7+} до Mn^{4+} :



Найважливіші солі та комплексні сполуки мангану. Можливість утворювати стійкі сполуки у твердому стані зменшується у ряду:



Із водних розчинів під час кристалізації солей мангану(II) найчастіше виділяються кристалогідрати, наприклад: $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnBr}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnI}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{MnHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{Mn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для мангану утворення комплексів менш характерне, ніж для інших *d*-елементів. У водних розчинах Mn^{2+} все ж утворює октаедричний аквакомплекс $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ рожевого забарвлення. Тому такого типу аквакомплекси розглядають як складову структури стійких солей – кристалогідратів: $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ – $\text{MnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_2$ – $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$ – $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і т.д.

Використання сполук марганцю. Основним споживачем марганцю є металургійна промисловість. Введення марганцю в сталь сприяє її десульфурзації, деоксидації, підвищує міцність. З таких сталей виготовляють залізничні стрілки, танкову броню тощо. Марганець входить до складу багатьох сплавів, що відрізняються високою міцністю, як *марганцеві сталі* (до 1-2% Mn), *марганцеві тверді сталі* (до 10-15% Mn), *феромарганець* (80% Mn + 20% Fe), *дзеркальний чавун* (6-20% Mn + 4-6% C + 1% Si + решта Fe); сильними магнітними властивостями як у *гейслерових сплавів* – феромагнітні сплави неферомагнітних металів (59% Cu + 26,5% Mn + 14,4% Al), а електричний опір сплаву *манганіну* (82-84% Cu + 12-15% Mn + 2-4% Ni) майже не залежить від температури. Використовують марганець також для створення антикорозійних захисних плівок на металах.

Оксид марганцю (IV) використовують як деполяризатор у гальванічних елементах, в тому числі і у батарейках ліхтариків, як каталізатор окислювально-відновних процесів, а також як окислювач в деяких технологічних процесах. Так при виготовленні темного скла для окислення сірчистих сполук заліза, що надають йому забарвлення, застосовують MnO_2 .

Перманганат калію використовують як окислювач у багатьох органічних синтезах, в медичній та ветеринарній практиці, як протиотрута для ціанідів та бойових отруйних речовин.

Ферум (залізо)

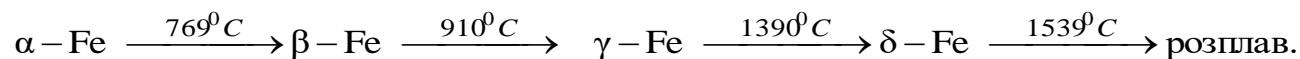
Побічну підгрупу елементів VIII групи розпочинає *родина заліза* (залізо, кобальт, нікель), де спостерігається значна горизонтальна схожість елементів не лише за будовою їх атомів, а й за властивостями.

В природі залізо зустрічається у вигляді чотирьох стабільних ізотопів $^{54}_{26}\text{Fe}$ (5,84%); $^{56}_{26}\text{Fe}$ (91,68%); $^{57}_{26}\text{Fe}$ (2,17%) і $^{58}_{26}\text{Fe}$ (0,31%). Із штучних радіоактивних ізотопів використовуються як мічені атоми $^{55}_{26}\text{Fe}$ ($T_{1/2} = 2,94$ років) та $^{59}_{26}\text{Fe}$ ($T_{1/2} = 45,1$ доби).

Залізо в природі є одним з самих розповсюджених елементів і серед металів за цим показником поступається тільки алюмінію. Вміст заліза у земній корі складає 4,65%, де воно концентрується переважно у основних серіях магматичних порід. Світові розвідані запаси залізних руд у перерахунку на залізо сягають 93 млрд. т. В земній корі залізо у вільному стані зустрічається дуже рідко, головним чином це залізо метеоритного походження.

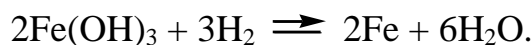
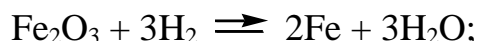
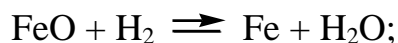
Залізо входить до складу багатьох мінералів з яких складаються родовища залізних руд. Найважливіші руди заліза: *магнітний залізняк*, або *магнетит* Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) містить заліза до 73%; *червоний залізняк* або *гематит* Fe_2O_3 (до 70% Fe); *гідрогематит* $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; *гетит* $\alpha\text{-FeOOH}$ та *гідрогетит* (лімоніт) $\alpha\text{-FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (рис. 154) містить біля 62% Fe; *сидерит* FeCO_3 (48% Fe); *пірит* та *марказит* FeS_2 (рис. 155) містить біля 45% Fe; *магнітний колчедан* $m\text{FeS} \cdot n\text{Fe}_2\text{S}_3$. З інших мінералів слід відмітити титановий залізняк FeTiO_3 (*ільменіт*); *вівіаніт* $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$; *ярозит* $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$.

Фізичні властивості. Хімічно чисте залізо – м'який, пластичний, сріблясто-білий метал за зовнішнім виглядом нагадує платину. Залізо існує у вигляді чотирьох алотропних модифікацій: α -, β -, γ - і δ , які можуть утворюватись одна з іншою в залежності від температури:



Температурні точки перетворення одних алотропних модифікацій на інші називають критичними температурами. Присутність у залізі домішок C, Si, Mn зміщує їх. Альфа-модифікація заліза має магнітні властивості. Інші модифікації магнітними властивостями не володіють. Залізо добре розчиняє водень, причому із збільшенням температури розчинність зростає. В залежності від умов утворюються сполуки (гідриди) змінного складу.

Добування заліза. В лабораторних умовах залізо можна добути шляхом відновлення оксидів або гідроксидів воднем за високої температури:



Дуже чисте залізо можна одержати розкладом без доступу повітря пентакарбонілу заліза : $\text{Fe}(\text{CO})_5 \rightleftharpoons \text{Fe} + 5\text{CO}$,

а також при електролізі концентрованих розчинів FeSO_4 з добавками солей магнію або кальцію.

В промисловості залізо добувають відновленням залізних руд вуглецем (у вигляді коксу) у доменних печах. Висока температура, яка необхідна для протікання відновлювальних процесів досягається шляхом спалювання коксу. Таким чином вуглець відіграє подвійну роль: як джерело тепла і як донор електронів для відновлення іонів заліза.

Основні стадії та хімічні реакції, що відбуваються в доменному процесі наступні:

1) горіння коксу у нижній частині печі, куди надходить підігріте повітря.

Оскільки кисень у надлишку, кокс повністю згоряє з утворенням CO_2 :



2) оксид вуглецю (IV) піднімається у вищий шар і взаємодіє з надлишком розжареного коксу : $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO} - 172 \text{ кДж};$

3) при температурі 450-500⁰ С оксид вуглецю (II) частково відновлює оксид заліза (III) до Fe_3O_4 : $3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CO} \rightleftharpoons 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO}_2$;

4) за більш високої температури (600⁰ С) Fe_3O_4 відновлюється до оксиду заліза(II) : $\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{CO} \rightleftharpoons 3\text{FeO} + \text{CO}_2$;

5) а в зоні температур 700-800 ⁰С оксид заліза (II) відновлюється до металічного заліза (губчасте залізо) : $\text{FeO} + \text{CO}_2 = \text{Fe} + \text{CO}_2$;

6) губчасте залізо, опускаючись по домні униз, в зоні високих температур взаємодіє з вуглецем. Останній частково хімічно реагує з металом, утворюючи карбід заліза або *цементит* Fe_3C і частково розчиняється в залізі. Насичене вуглецем залізо розчиняє також відновлені марганець, кремній (корисні домішки) та фосфор, сірку (шкідливі домішки).

Сплав заліза, вуглецю (у формі твердого розчину і у вигляді цементиту), марганцю, кремнію, фосфору, сірки и, а також деяких інших домішок являє собою *чавун (доменний чавун)*.

Спеціальне призначення у доменному процесі мають *флюси*, які завантажують у піч разом з коксом і рудою. Флюсами називають домішки, призначення яких полягає у хімічній взаємодії з пустою породою (вона

частково входить до складу руди) з утворенням легкоплавких шлаків. Оскільки пустою породою в руді є здебільшого важкоплавкий оксид кремнію (IV), то за флюс використовують CaCO_3 , який під час взаємодії з SiO_2 утворює легкоплавкий шлак CaSiO_3 : $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$.

Крім силікатів у шлак переходять сполуки сірки, фосфору, завдяки чому чавун частково звільнюється від шкідливих домішок.

Доменні шлаки використовують для виробництва цементу, бетону, дешевих сортів скла тощо.

Рідкий чавун і шлак стікають в нижню частину доменної печі – горн, при чому шлак, як більш легкий, збирається над чавуном і запобігає його окисленню. Таким чином виплавлений у доменній печі чавун ($t_{\text{пл}} - 1140 \div 1150^\circ\text{C}$) містить до 4÷5% вуглецю, кремній, марганець, фосфор, сірку.

Розрізняють сірий, білий та ковкий чавуни. В *сірому чавуні* вуглець знаходиться у вигляді вільного графіту у формі тоненьких пластинок; цей чавун м'який, ковкий, використовується для лиття.

Білий чавун містить вуглець, який повністю хімічно зв'язаний з залізом; він дуже твердий, крихкий, використовується для переробки на сталь.

Ковкий чавун, як і сірий, містить графіт у вигляді сферичних вкраплень, що підвищує його твердість і пластичність.

Спеціальні чавуни мають назву *легованих*, містять домішки Ni, Cr, Cu, Ti, W, Mo, Al та інші метали.

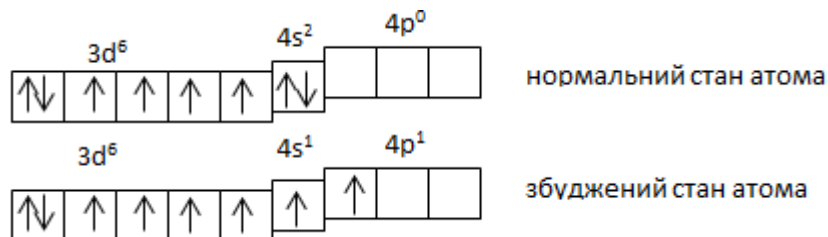
Хімічні властивості елементів родини заліза зумовлені особливостями будови їх атомів. Так, елементи родини заліза мають близькі за значенням радіуси атомів (126, 125 і 124 пм) і це пояснюється тим, що *ns*-електрони частково екрануються $(n-1)d$ -електронами. При цьому збільшення заряду ядра на одиницю не викликає відповідного росту екранування.

Зростання електронегативності від Fe (1,83) до Co (1,88) і Ni (1,91) вказує на те, що від ферума до нікеля повинно відбуватися зменшення основних і відновних властивостей. У електрохімічному ряді напруг елементи родини заліза стоять перед гідрогеном.

В утворенні хімічних зв'язків атоми феруму можуть брати участь за допомогою $3d^64s^2$ електронів. Внаслідок відносно низької електронегативності атоми феруму, кобальту і нікелю у своїх сполуках виявляють лише позитивні ступені окислення.

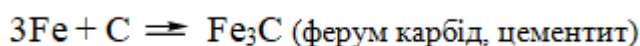
Далі хімічні властивості елементів родини заліза будуть характеризуватися, в основному, на прикладі *феруму* з акцентуванням на деяких особливостях *кобальту* і *нікелю*.

Для феруму можливим є розміщення валентних електронів за наступними схемами:

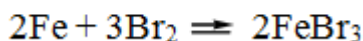
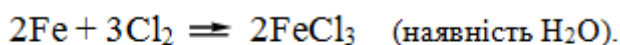


При збудженні атома феруму ($3d^6 4s^2$), один із парних $4s$ -електронів переходить у $4p$ -стан. Із-за такого переміщення у атома заліза стає шість непарних електронів: чотири на $3d$ -підрівні і по одному на $4s$ - і $4p$ -підрівнях. В такому стані залізо може виявляти валентність, що дорівнює шести і в разі зміщення всіх шести непарних електронів у бік більш електронегативних атомів, ступінь окислення заліза буде $6+$. Ферум може мати ступінь окислення $2+$ (втрачає $4s^2$ електрони), а також $3+$ (віддає один d - і два s -електрони).

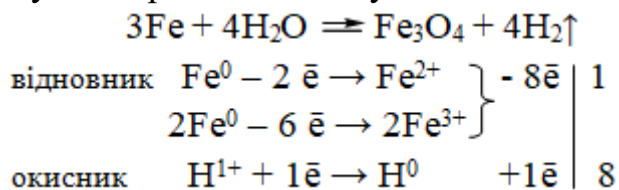
Ферум належить до металів із посереднім рівнем відновних властивостей. Залізо вступає в реакцію із багатьма простими речовинами – вуглецем, азотом, фосфором, кремнієм, галогенами, сульфуром при невисоких температурах:



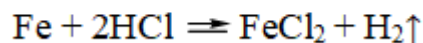
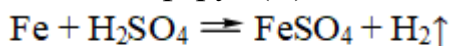
З галогенами залізо утворює солі відповідних кислот, наприклад:



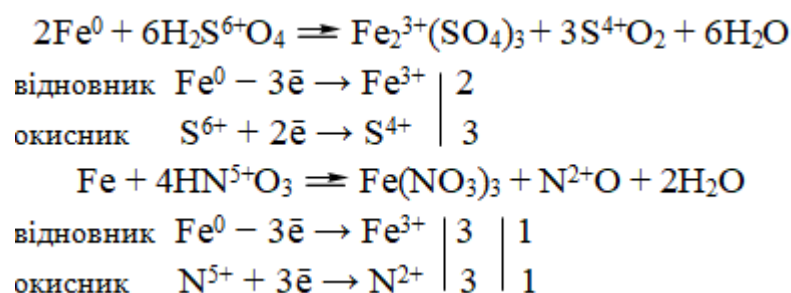
Залізо в розжареному стані розкладає воду:



З лугами залізо не взаємодіє, але легко розчиняється в розведених кислотах, при цьому утворюється сіль ферум(II) і виділяється водень:



Концентровані нітратна та сульфатна кислоти при нормальних умовах залізо пасивують. Але концентрована сульфатна кислота і 25 % розчин нітратної кислоти при нагріванні розчиняють залізо з утворенням солей ферум(III) та сульфур(IV) і нітроген(II) оксидів:

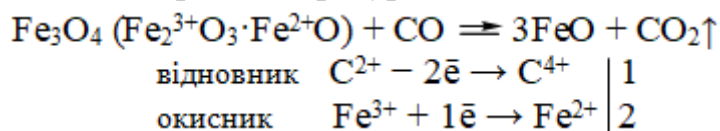


Залізо витискає ті метали із водних розчинів їх солей, які знаходяться у ряду активності правіше від нього: $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$.

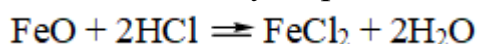
Серед типових *кисневих сполук* елементів родини заліза можна виділити оксиди і гідроксиди загального складу: $\text{EO} - \text{E}(\text{OH})_2$ і $\text{E}_2\text{O}_3 - \text{E}(\text{OH})_3$, де E – Fe, Co, Ni.

З киснем ферум утворює оксиди FeO та Fe₂O₃.

Ферум(II) оксид можна одержати неповним відновленням магнітного залізняку карбон(II) оксидом при температурі 600 °C :

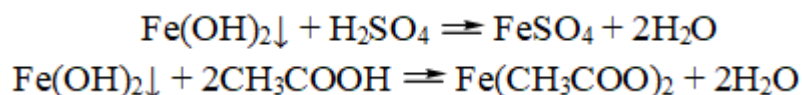


Ферум(II) оксид – чорний порошок, нерозчинний у воді і лугах, виявляє основні властивості, взаємодіє з кислотами утворюючи солі Fe²⁺:

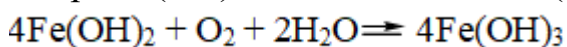


Ферум(II) оксиду відповідає основа – *ферум(II) гідроксид* Fe(OH)₂, який одержують при дії на солі розчинами лугів: $\text{FeCl}_2 + 2\text{KOH} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{KCl}$

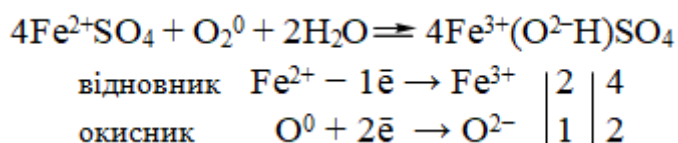
Ферум(II) гідроксид проявляє основні властивості, тому легко взаємодіє з кислотами:

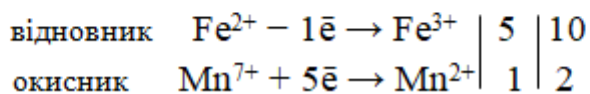
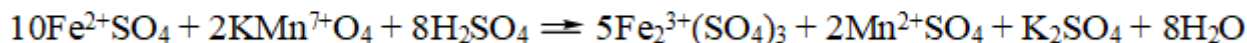
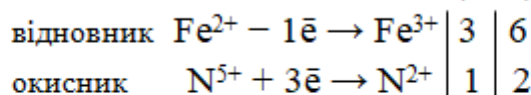
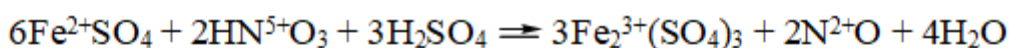


За наявності кисню повітря Fe(OH)₂ окислюється до Fe(OH)₃ :

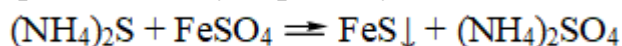


Солі ферум(II) виявляють відновні властивості і досить легко окислюються до сполук ферум(III) киснем повітря та різними окисниками як у розчині, так і у кристалічному стані. Реакції відбуваються у кислому і нейтральному середовищах, наприклад:

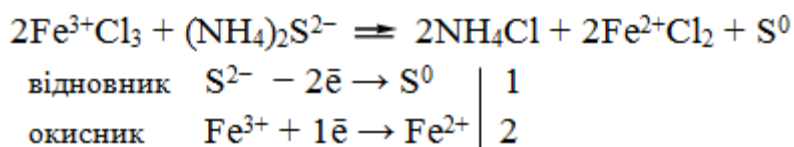




Солі ферум(II), у більшості своїй, розчинні у воді за виключенням сульфідів, карбонатів, фосфатів та силікатів, які досить поширені у вигляді природних мінералів. Так, ферум(II) моносольфід можна одержати при дії на розчини солей ферум(II) розчинами сульфідів лужних металів або амонію:

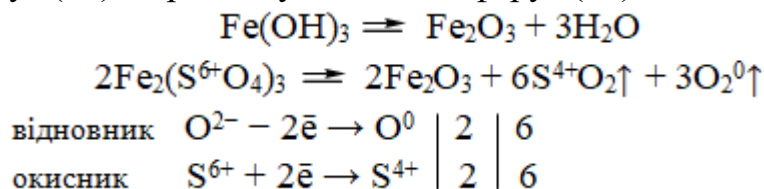


При цьому FeS випадає у вигляді аморфного осаду чорного кольору. При дії ж амоній сульфідом на розчини солей ферум(III) відбувається окисно-відновна реакція:

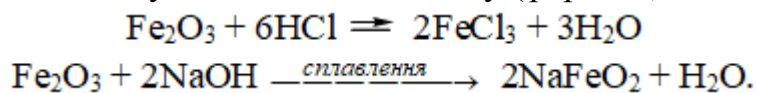


При подальшому додаванні надлишку амоній сульфід утворюється моносольфід ферум(II): $\text{FeCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightleftharpoons \text{FeS}\downarrow + 2\text{NH}_4\text{Cl}$.

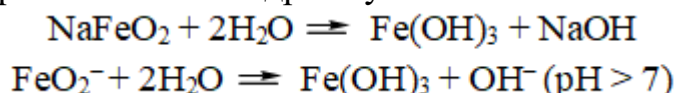
Ферум(III) оксид Fe_2O_3 утворюється у великих кількостях внаслідок обпалювання піриту: $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2\uparrow$, а також при прожарюванні ферум(III) гідроксиду або солей ферум(III):



Fe_2O_3 – червоно-бурий порошок, нерозчинний у воді, виявляє слабкі амфотерні властивості. При дії кислот утворює солі Fe^{3+} , а при дії лугів – солі, в яких залізо входить до складу кислотного залишку (*ферити*):



Під дією води ферити повністю гідролізуються:



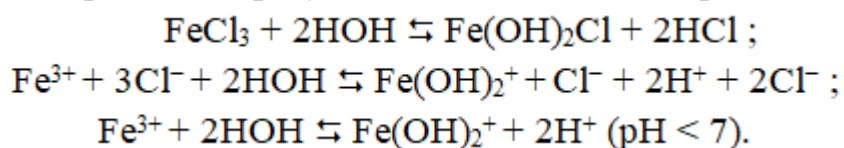
Амфотерні властивості (з переважанням основних) має і ферум(III) гідроксид, який утворюється у вигляді червоно-бурого осаду при дії лугів на солі ферум(III): $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{NaOH} \rightleftharpoons 2\text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$.

Найбільше практичне значення мають наступні солі заліза.

Ферум(II) гептагідрат сульфату $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ або *залізний купорос*. Використовується у сільському господарстві як інсектицид; в медицині для лікування анемії, недокрів'я та як кровоспинний засіб; у виробництві мінеральних барвників та при фарбуванні тканин; як консервант деревини; як компонент електrolітів у гальванотехніці. Недоліком його є те, що він окислюється на повітрі.

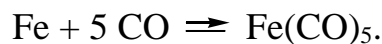
Більш стійка на повітрі подвійна сіль – амоній-ферум(II)гексагідрат сульфату $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (*сіль Мора*), що використовується як відновник в аналітичній хімії.

Із галогенідів ферум(III) найбільше значення має хлорид, який з водних розчинів виділяється у вигляді кристалогідрату $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. У водних розчинах FeCl_3 підлягає гідролізу:



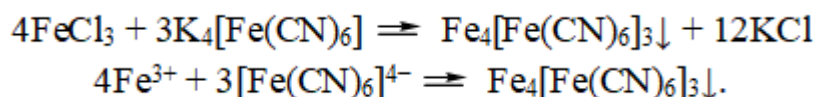
Ферум(III) хлорид $\text{FeCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – застосовується у медичній практиці як дезинфікуючий та кровоспинний засіб. Використовується для травлення мідних пластин у гальванопластиці; в органічній хімії використовується як окисник.

Комплексні сполуки феруму, кобальту, нікелю. За рахунок донорно-акцепторній взаємодії залізо здатне утворювати сполуки. Так, лише при нагрівання порошку заліза у струмені CO (150-200 °C) і підвищеному тиску утворюється ферум(0) пентакарбоніл:

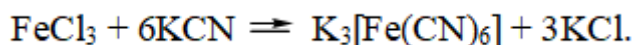


Найбільш стійкі комплексні сполуки залізо утворює з лігандами CN^- – залишками ціанідної кислоти: $\text{FeSO}_4 + 6\text{KCN} \rightleftharpoons \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + \text{K}_2\text{SO}_4$.

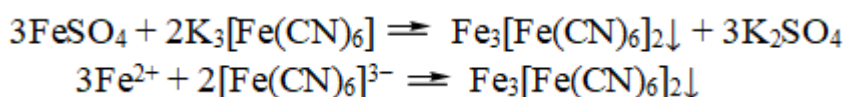
При цьому утворюється *калій гексаціаноферат(II)* або жовта кров'яна сіль, яка застосовується для аналітичного визначення іонів ферум(III). Калій гексаціаноферат(II) з іонами Fe^{3+} утворює інтенсивно синій осад *берлінської блакиті*, що використовують як синій пігмент:



Внаслідок дії на розчини солей Fe^{3+} надлишком калій ціаніду утворюється також комплексна сполука з комплексоутворювачем Fe^{3+} – *калій гексаціаноферат(III)* або *червона кров'яна сіль*:



Калій гексаціаноферат(III) є характерним реактивом для аналітичного визначення іонів Fe^{2+} :



В цій реакції утворюється також осад синього кольору – *турнбулева синь*.

Електротехнічне використання ферума, кобальта і нікеля. Залізо застосовується в якості аноду в Fe-Ni, Fe-повітряних акумуляторах; ферум(II) сульфід – у високотемпературних Li-Al-акумуляторах. Ni – виробництво лужних акумуляторів; літію кобальтат – в якості високо-ефективного електрода для літієвих акумуляторів; ^{60}Co – у радіо-ізоотопних джерелах енергії.

Деякі напрямки практичного використання електролізу d-елементів і у електрохімічній промисловості

1. У електрометалургії:

Електрорафінування металів – електрохімічна очистка металів. Виконується з розчинними анодами. Наприклад, в гальванічній ванні з розчином CuSO_4 зразок неочищеної технічної міді підключають до анода, а катодом роблять тонку пластинку з чистої міді. В процесі електролізу анод розчиняється, а Cu^{2+} мідь осаджується на катоді. Таким шляхом рафінують Cu, Ag, Pb, Ni, Fe, Au та ін.

2. Електросинтез – одержання різних хімічних сполук (неорганічних, органічних) електрохімічним шляхом. При цьому ряд речовин одержують шляхом відновлення на катоді гальванічної ванни, інші речовини – окисленням на аноді.

Електроокисленням головним чином одержують неорганічні сполуки – вільні галогени, хлорити, перхлорати, диоксид марганцю, перманганат калію, пероксид водню та ін.

Наведемо декілька прикладів електрохімічних процесів, що знайшли технологічне промислове застосування.

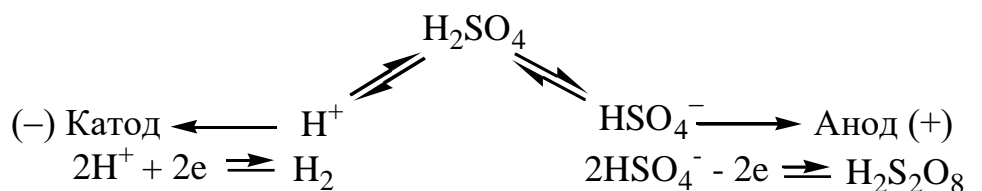
1) Одержання фтору. При електрохімічному одержанні фтору головна проблема полягає в тому, що вільний фтор не може бути виділений на аноді електролізом водних розчинів тому, що кисень буде виділятися з води на аноді легше ніж фтор.

На сьогоднішній день фтор одержують електролізом розплаву $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ за температури $90-120^\circ\text{C}$. При цьому на вугільному аноді відбувається окислення іонів F^- , а на катоді відновлюється водень:



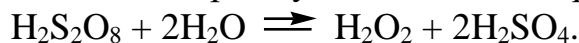
Сумарне рівняння процесу: $2\text{HF} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + \text{F}_2$.

2) Одержання пероксиду водню. При електролізі концентрованої сірчаної кислоти в певних умовах на аноді відбувається її окислення до надсірчаної кислоти за схемою:



Сумарне рівняння процесу: $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

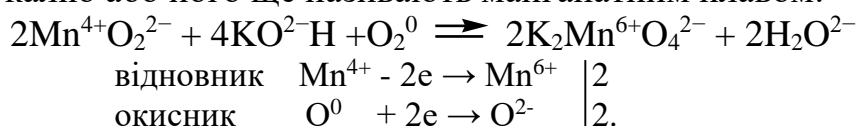
Надсірчана кислота підлягає гідролізу з виділенням пероксиду водню:



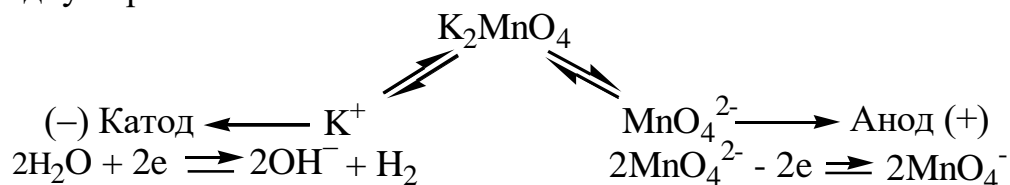
Сірчана кислота після відокремлення H_2O_2 знову повертається у електролізер. Фактично сірчана кислота є посередником у електролізі води за схемою: $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2$.

- 3) Одержання перманганату калію. У всьому світі перманганат калію виробляється у промислових масштабах тільки електрохімічним шляхом. Існують два електрохімічні способи одержання перманганату калію, які значно відрізняються один від одного.

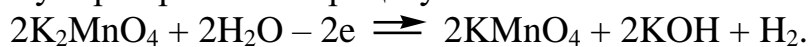
I спосіб: вихідною сировиною є оксид марганцю. Процес одержання перманганату калію складається з двох стадій, із яких перша стадія – хімічна: діоксид марганцю змішують з лугом і окислюють за високої температури киснем повітря. При цьому утворюється проміжна сполука – манганат калію або його ще називають манганатним плавом:



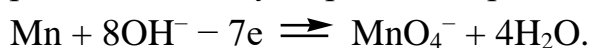
Подальше окислення манганату киснем хімічним шляхом не можливе, а тому друга стадія полягає у електрохімічному окисленні манганату калію на аноді у перманганат калію за схемою:



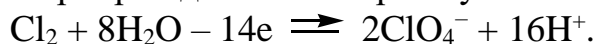
Сумарне рівняння процесу:



II спосіб. Ще в кінці минулого сторіччя було відомо, що в певних умовах електролізу з анодом із металічного марганцю відбувається його розчинення. На цьому і засновано другий спосіб одержання перманганату калію. Так, під час електролізу у лужному середовищі марганцевий анод розчиняється з утворенням перманганату калію:



- 4) Одержання хлорної кислоти. Суть методу полягає в окисленні на платиновому аноді молекулярного хлору. За низької температури (-5°C) виготовляють розчин хлору у хлорній кислоті з метою підвищення електропровідності електроліту. На аноді відбувається реакція:



Електрохімічні методи одержання багатьох сполук відрізняються технологічною простотою і низькою вартістю здійснення, а також можливістю виділення високочистотих продуктів. Використання електрохімічних методів в галузі хімічної технології постійно зростає.

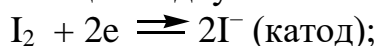
3. Хемотроніка. В останні роки успішно розвивається нова галузь електрохімії - хемотроніка, що розробляє проблеми використання електрохімічних комірок для створення електрохімічних приладів: діодів, інтеграторів, різних датчиків тощо. Прикладом може служити *електролітичний випрямляч*.

Електрохімічна комірка випрямляча являє собою скляну ампулу, заповнену розчином йодиду калію з невеликою кількістю йоду (рис. 4); в ампулу впаяно два платинових електроди, один з яких має велику площину, а другий – маленьку.



Рисунок 4 - Зовнішній вигляд одного з типів хемотронів

При включенні комірки в ланцюг відбувається електроліз:



Оскільки сила струму визначається швидкістю електродних реакцій, лімітувати її може тільки катодний процес внаслідок малої концентрації вільного йоду в розчині. На великому катоді йод відновлюється швидко, бо прилад пропускає значний струм. При зміні полюсів площа катода різко зменшується і в ланцюгу протікає дуже слабкий струм. Таким чином комірка є електрохімічним *діодом*. Вона використовується як випрямляч слабких електричних сигналів, коли звичайні напівпровідникові прилади малоефективні.

Розглянемо ще один приклад електрохімічного випрямляча, де в електрохімічну комірку вміщено два електроди, один з яких виготовлений з феросиліцію, другий – алюмінієвий. Феросиліцієвий електрод пропускає струм в обох напрямках, алюмінієвий дозволяє електронам переходити тільки з

розчину на електрод. Зануримо цю пару електродів в електроліт, що містить аніони PO_4^{3-} і пропустимо змінний струм.

Якщо алюмінієвий електрод буде анодом, то на його поверхні буде відбуватися реакція: $\text{Al}^0 - 3e \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}$. Аніони PO_4^{3-} з катіонами Al^{3+} утворюють нерозчинну плівку AlPO_4 , яка ізолює електрод і струм в цьому напрямку проходити не буде. При зміні полюсів алюмінієвий електрод стає катодом і ізолююча плівка зникає: $\text{AlPO}_4 + 3e \rightleftharpoons \text{Al} + \text{PO}_4^{3-}$.

Крім випрямлячів існують *електрохімічні перетворювачі*, які здійснюють обчислювальні та логічні операції підсилення, вимірювання неелектричних величин та інші дії.

Особливий інтерес для обчислювальної техніки являють *електрохімічні інтегратори*. Якщо в електрохімічній комірці (рис.61) електроди розділити пористою перегородкою, яка не буде дозволяти змішуватися розчинам анодного і катодного просторів, але і не буде заважати руху іонів під впливом електричного поля, то при проходженні струму в анодному просторі буде накопичуватися йод. Його кількість буде пропорційна кількості електрики, що пройшла через розчин і може бути виміряна за зміною забарвлення анодного простору. Такий прилад може довгий час “пам’ятати”, яка кількість електрики пройшла через нього.

Прилади, що побудовані на електрохімічному принципі, не потребують потужних джерел живлення, вони прості за конструкцією, надійні та довговічні.

4. Паливні елементи (електрохімічні генератори).

На сьогоднішній день основним джерелом енергії (в тому числі й електричної) є хімічна енергія різних видів палива, в першу чергу вугілля, нафти, природного газу. Однак на шляху трансформації енергії горіння в електричну енергію, вона спочатку перетворюється на тепло при згорянні палива, далі на механічну роботу двигуна і тільки після цього на електричний струм. На кожному такому проміжному етапі безповоротно втрачається значна кількість енергії.

Найважливішою проблемою сучасної енергетики є підвищення ефективності використання природного палива. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми є створення паливних елементів або, як їх ще називають, *електрохімічних генераторів*.

Паливний елемент – це різновидність гальванічного елемента, в якому хімічна енергія окисно-відновної реакції горіння палива перетворюється на електричну за електрохімічним механізмом. Від звичайних гальванічних елементів він відрізняється безперервним режимом роботи, бо паливо і окисник в паливний елемент подаються поступово по мірі їх використання. Одночасно і також безперервно видаляються продукти реакції.

В паливному елементі відсутня термодинамічно не вигідна стадія перетворення теплової енергії на механічну, яка пов'язана із великими втратами корисної енергії. Тому коефіцієнт корисної дії паливного елемента повинен набагато перевищити коефіцієнт корисної дії теплових машин.

Як окисник (активна речовина позитивного полюса – катода) в паливних елементах використовують повітря, або кисень у зрідженому стані, зрідка – хлор, бром.

Як паливо (активна речовина негативного полюса – анода) найбільш часто використовують газоподібні і рідкі речовини. Серед газоподібних видів палива найбільшу увагу привертає водень, оксид вуглецю(II), а також метан, етан, пропан, бутан, етилен, ацетилен.

Як рідке паливо перспективними є гідразин, нижчі спирти, формальдегід. Твердоплавкі елементи (вугілля, кокс, торф) є малоперспективними, тому що їх окислення може відбуватися лише за високих температур.

Функції електролітів в паливних елементах виконують водні розчини лугів та кислот, розплавлені солі або гідроксиди металів.

На практиці найчастіше зустрічається воднево-кисневий паливний елемент. Його будова дуже проста. У герметичну посудину вміщено два простих металічних (найчастіше нікелевих) електроди, відокремлених один від одного шаром розчину гідроксиду калію або натрію (рис. 4).

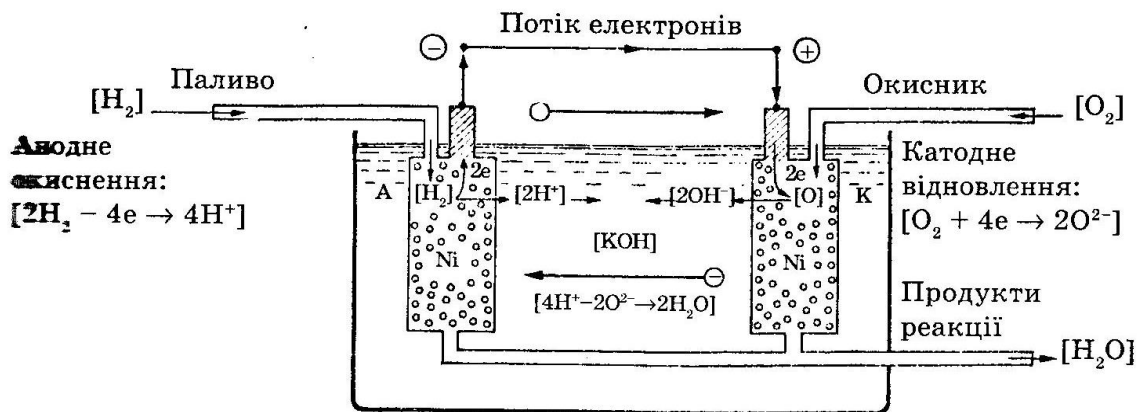
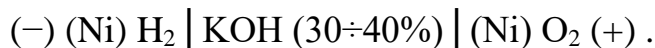


Рис. 5 – Воднево-кисневий паливний елемент: К – пористий катод; А – пористий анод.

Такий елемент можна описати схемою:



В прилад під тиском 1 атм підводять водень і кисень. Проходячи крізь пори нікелевого електроду, в момент контакту з КОН водень окислюється:



На протилежному електроді відбувається відновлення молекул кисню:



Сумарне рівняння реакції : $4\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}.$

Найважливішою проблемою для паливного елемента є кінетика електродних процесів, бо тільки висока швидкість реакцій окислення і відновлення дозволяє одержати достатньо високий коефіцієнт використання палива. Для цього потрібні електроди з дуже розвинутою поверхнею, що мають каталітичні властивості. Матеріалом для таких електродів може служити нікель, метали платинової групи, сплави на їх основі, вугільні електроди вкриті каталізатором.

Помітне збільшення каталітичної активності іноді досягається при використанні комбінованих каталізаторів. Наприклад, на дисперсних платиново-рутенієвих каталізаторах швидкість окислення метанолу перевищує на три порядки швидкість цього процесу на платині або рутенії, взятих окремо.

Знайшли практичне використання деякі не платинові електрокаталізатори. Так, електровідновлення кисню у лужних розчинах з високою швидкістю відбувається на сріблі і активованому вугіллі. Активність останнього підвищується при введенні у вугілля оксидів металів Co_3O_4 , CoAl_2O_4 та ін., а також деяких органічних комплексних сполук метало-фталоціанінів, порфіринів тощо. Ці комплексні сполуки збільшують активність вугілля в процесі електровідновлення кисню у кислому середовищі. Для водневого електроду, а також для електроокислення метанолу у лужному середовищі може бути використано скелетний нікелевий каталізатор. Перспективним каталізатором анодного окислення водню у кислому середовищі є карбід вольфраму WC.

5. Хімічна і електрохімічна корозія металів і сплавів.

Принципові основи процесів корозії. Корозія (від лат. *corrosion* – роз'їдання) – це самовільний процес руйнування металів, що обумовлений його поверхневим окисленням внаслідок хімічної або електрохімічної взаємодії металів з навколишнім середовищем.

Переважає більшість металів в земній корі знаходиться в окисленому стані – у вигляді оксидів, сульфідів, фосфатів, карбонатів та інших сполук. Спрямованість металургійних процесів полягає у відновленні металів з їх природних сполук. Метал у вільному стані або в з'єднанні з іншими металами (*сплави*) в природних умовах взаємодіє з компонентами оточуючого середовища і знову перетворюється в окислений стан. Таким чином, корозія це природний фактор, дія якого спрямована проти цілої галузі людської діяльності – металургії.

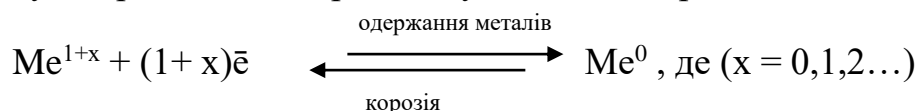
Корозійні процеси класифікують за механізмом взаємодії металу із середовищем, за видом корозійного середовища, за видом корозійних порушень, за об'ємом зруйнованого металу та іншими ознаками.

За механізмом взаємодії металу із середовищем корозію поділяють на такі типи: *хімічна, електрохімічна, біологічна, радіаційна*.

За видом корозійного середовища, в якому відбувається руйнування металу або сплаву, розрізняють *корозію в рідинах – неелектролітах, корозію в розчинах і розплавах електролітів, газову, атмосферну, підземну (грунтову) корозію, а також корозію блукаючими струмами та інші*.

В запропонованому навчальному посібнику ми не ставимо завданням дати повну і вичерпану характеристику всіх різновидностей корозійних явищ, а зупинимося лише на основних принципових моментах хімічних і електрохімічних процесів з метою визначення шляхів боротьби з негативним явищем корозії.

Між технологічними промисловими процесами одержання металів з природних сполук і процесам їх корозії існує динамічна рівновага:



Для зміщення рівноваги наведеної реакції вправо потрібні значні енергетичні витрати; у процесі корозії ця енергія повертається у навколишнє середовище в стані, що не знаходить практичного використання.

Причина корозії полягає у термодинамічній нестійкості металів в оточуючому середовищі. Мірою термодинамічної нестійкості є зміна енергії Гіббса при взаємодії металів з електролітами або навколишнім середовищем.

Наприклад, якщо $G < 0$, відбувається процес електрохімічної корозії (найбільш поширена різновидність): $\Delta G = -nF \cdot \Delta E$;

$$\Delta E = E_{\text{к}} - E_{\text{а}},$$

де ΔE – різниця рівноважних електродних потенціалів катодної ($E_{\text{к}}$) і анодної ($E_{\text{а}}$) реакцій, а тому корозійний процес буде відбуватися тоді коли $\Delta E > 0$, отож $E_{\text{к}} > E_{\text{а}}$.

Це означає, що електрохімічна корозія металу буде відбуватися, якщо в розчині присутній окислювач, рівноважний потенціал якого більш позитивний ніж рівноважний потенціал металу.

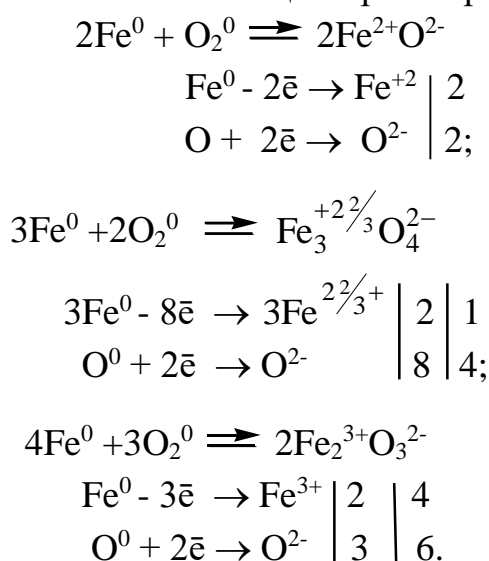
Рівноважні (зворотні) потенціали E розраховуються за рівнянням Нернста.
Хімічна корозія металів і сплавів. Суть процесу цього виду корозії полягає в окисленні металу внаслідок безпосередньої хімічної взаємодії його з оточуючим *середовищем*. Середовища, що викликають хімічне руйнування металів, називаються *агресивними* (лат. *aggressio* - нападати). Прикладами

агресивних середовищ є повітря, опалювальні гази, забруднений сірчистими сполуками бензин та ін.

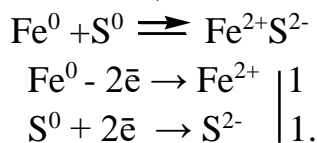
За *хімічної корозії* окислення металу і відновлення окислювача відбуваються в одному акті, тобто атоми металу безпосередньо з'єднуються хімічним зв'язком з окисником, який віднімає валентні електрони металу. При хімічній корозії, зазвичай, продукти корозії залишаються на поверхні прокородованого металу або сплаву.

Хімічна корозія може бути газовою або рідинною:

а) *Газова корозія* – окислення металу газоподібними окислювачами: киснем повітря, продуктами горіння кам'яного вугілля, а також інших видів палива. Процес може відбуватися за високої та невисокої температури. Високотемпературна корозія має місце при гарячій обробці металів. Наприклад:



У багатьох випадках кам'яне вугілля містить в собі сірку. При його спалюванні залізо перетворюється на FeS (в залізовмісних реакторах), тобто окислюється:



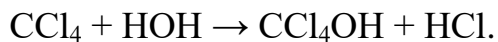
В основі корозійних явищ, що відбуваються у газовому середовищі при невисоких температурах, знаходяться процеси хемосорбції кисню. При цьому на деяких металах знаходяться тонкі плівки оксидів, що уповільнюють процеси корозії або повністю їх припиняють.

Швидкість газової корозії залежить від багатьох факторів: природи металу, складу сплаву, хімічної активності газового середовища, властивостей продуктів корозії, температурного середовища, часу контакту металу з середовищем, тощо.

б). *Рідинна корозія* – корозія металу у рідкому середовищі, що не проводить струм. В таких середовищах як нафта, бензин, керосин, мастила та ін. розвивається хімічна корозія.

Процес рідинної корозії прискорюють сполуки сірки (сірководень, меркаптани та ін.), що містяться в нафті. Вони легко реагують з залізом, свинцем, міддю, сріблом з утворенням сульфідів, меркаптидів.

Сталь може кородувати при контакті з бензином, оскільки вуглеводні бензинів під дією кисню повітря окислюються, утворюючи органічні кислоти. Багато органічних рідин, що не містять води та інших домішок при звичайних умовах, а іноді і при нагріванні, інертні до таких матеріалів як сталь, але присутність незначних домішок води стимулюють процес корозії. Наприклад сталь в тетрахлориді вуглецю за наявності води підлягає корозії, оскільки внаслідок гідролізу CCl_4 утворюється агресивне середовище, що проводить електричний струм, і хімічна корозія перетворюється в електрохімічну:



Електрохімічна корозія. Електрохімічна корозія – руйнування металів внаслідок електрохімічної взаємодії їх з корозійним середовищем (електролітом).

Цей вид корозії є найбільш розповсюдженим. Метали, що використовуються в техніці, майже завжди містять домішки інших металів. При контакті з розчином електроліту система з основного металу та металу–домішки утворює цілий ряд мікрогальванічних елементів. Причинами виникнення гальванічних елементів на поверхні металу можуть бути не тільки наявність в певному металі домішок інших металів з більшою величиною електродного потенціалу, а й різниця у складі електроліту на окремих ділянках металічної поверхні, різниця в концентраціях одного й того ж електроліту на окремих ділянках поверхні металу, різний доступ кисню до окремих ділянок поверхні металу (так звана корозія при нерівномірній аерації). Та ділянка поверхні металу, до якої кисень поступає з більшою швидкістю, є катодом по відношенню до ділянки, де доступ кисню зменшений.

Отже корозія металів за електрохімічним механізмом можлива і при повній відсутності в них домішок інших металів.

У наведених випадках йдеться не лише про занурювання металічних деталей у розчини кислот, основ солей, що є звичайним явищем в умовах хімічних виробництв. Шар електропровідного розчину може утворюватися на поверхні металу і в атмосферних умовах. Повітря завжди містить певну кількість водяної пари, яка здатна конденсуватися на поверхні металу, утворюючи плівки рідини. У них розчиняються газоподібні компоненти

повітря, утворюючи розчини електролітів. Наприклад, при розчиненні у воді вуглекислого газу утворюються іони:



Аналогічне явище спостерігається внаслідок розчинення оксидів сірки, які потрапляють в повітря з відходів сірчаноокислих, металургійних та інших виробництв, при спалюванні вугілля, нафтопродуктів тощо.

Електроліти утворюються також завдяки наявності у повітрі промислових районів сірководню, галогеноводнів, аміаку, оксидів азоту.

Електролітами є також природні води, постійної дії яких зазнають корпуси кораблів, опори мостів та інші гідротехнічні споруди.

Значна кількість металу знаходиться в умовах ґрунтового оточення. В цьому випадку причиною корозії є електропровідні ґрунтові розчини.

Під час електрохімічної корозії іонізація (видалення) атома з металеві решітки відбувається внаслідок двох незалежних супряжених процесів:

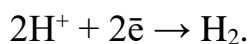
а) *анодного* – перехід металів в розчин у вигляді гідратованих або комплексних іонів із залишенням еквівалентної кількості електронів металу. Особливістю анодних реакцій корозійного процесу у зоні активного розчинення є те, що вони складаються з декількох стадій, у яких приймають участь компоненти розчину:



б) *катодного* - зв'язування електронів окислювачем, що утворюються в анодному процесі.

Процес відведення електронів з катодних ділянок під час електрохімічної корозії одержав назву *деполяризації*, а речовини, що виконують ці функції – *деполяризаторами*. Найбільш розповсюджена корозія з водневою і кисневою деполяризацією. При корозії металів на катодних ділянках має місце конкуренція між іонами водню води або кислоти і розчиненими молекулами кисню за переважаюче зв'язування електронів.

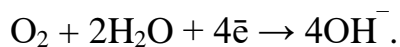
У кислому середовищі значна концентрація іонів водню, тому домінуючим повинен бути катодний відновлювальний процес:



Процес розрядки іонів водню відбувається за схемою, що складається із декількох стадій:

- 1) дифузія і міграція гідратованих іонів водню (H_3O^+) до катоду;
- 2) дегідратація іонів водню: $\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) розрядка іонів водню: $\text{H}^+ + \bar{e} \rightarrow \text{H}^0$;
- 4) рекомбінація іонів водню в молекулу: $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$.

У нейтральному або лужному середовищі концентрація іонів водню дуже мала $[H^+] \leq 10^{-7}$ г-іон/л, що ускладнює їх катодне відновлення. У цьому випадку перевагу одержує кисень, молекули якого і “захоплюють” електрони. Сумарна реакція кисневої деполяризації має вигляд:

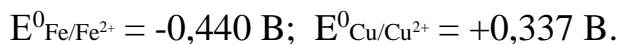


Гідроксильні іони, що при цьому утворюються, в більшості випадків з'єднуються з катіонами металів, які надходять у розчин з анодних дільниць, утворюючи малорозчинні гідроксиди.

Можливі, звичайно, і різноманітні проміжні випадки, коли катодний процес в певних кількісних співвідношеннях одночасно відбувається за обома наведеними механізмами.

Розглянемо на прикладі процес корозії заліза у контакті з міддю під дією атмосферної води, що містить розчинений кисень повітря (рис. 6).

При контакті заліза з міддю у вологому повітрі утворюється гальванічний елемент, в якому анодом є залізо, а катодом – мідь:



На основі стандартних електродних потенціалів зробимо термодинамічну оцінку можливості корозії заліза у цьому випадку:

$$\Delta E \simeq E^0_{Cu/Cu^{2+}} - E^0_{Fe/Fe^{2+}} = +0,337 \text{ В} - (-0,440 \text{ В}) = +0,777 \text{ В}.$$

Якщо $\Delta E > 0$, то $\Delta G < 0$, і процес корозії буде відбуватися.

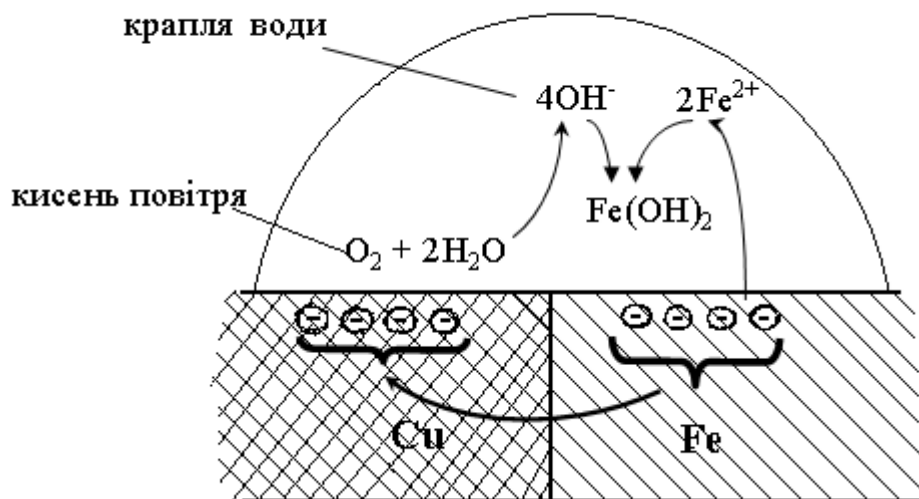
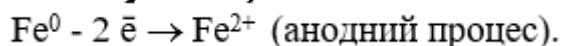


Рис. 6 - Схема, що пояснює механізм корозії заліза у присутності міді

При роботі такого гальванічного елемента залізо безперервно передає електрони міді і переходить в розчин у вигляді іонів Fe^{2+} :



На поверхні мідного катоду електрони, одержані від заліза, відновлюють кисень, що знаходиться у розчині:



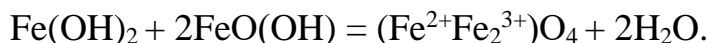
У воді на поверхні заліза іони Fe^{2+} і OH^- утворюють практично нерозчинний гідроксид заліза (II): $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$.

Далі атмосферний кисень частково окислює гідроксид заліза (II) до гідроксиду заліза (III): $4\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 4\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Під час висихання, через втрату води, спочатку відбувається дегідратація гідроксиду заліза (III) з утворенням метегідроксиду заліза (III):



а далі утворюється іржа – тверда фаза бурого кольору:



Цей процес має місце під час корозії заліза у воді, повітрі, ґрунті. Враховуючи, що під час електрохімічної корозії мідний катод залишається практично без змін, для того щоб залізо підлягало корозії в навколишньому середовищі достатньо зовсім незначних домішок міді в його складі.

Захист металів і сплавів від корозії. Виробництво металів та сплавів в значній мірі визначає індустріальний потенціал кожної держави. На сьогоднішній день встановлено, що внаслідок корозії приблизно 20% виробів з металів стають непридатними і направляються на переплавку. Таким чином кожна п'ята доменна піч повинна працювати на поповнення втрат металу від корозії.

Захист металічних виробів від корозії полягає у блокуванні впливу зовнішнього середовища на деякі властивості металів та сплавів.

Протикорозійні заходи можна поділити на декілька напрямів, що принципово відрізняються між собою:

- 1) підвищення протикорозійної стійкості металів за рахунок введення інших металічних компонентів;
- 2) ізоляційні заходи на межі метал – оточуюче середовище;
- 3) зниження корозійної активності середовища;
- 4) електрохімічні прийоми захисту від корозії.

Зупинимось більш детально на кожному з цих прийомів.

1. Створення протикорозійних сплавів. Якщо при експлуатації того чи іншого металу немає спеціальних обмежень відносно його складу, використовують так звані *леговані сплави*. Вони утворюються шляхом додавання до основного металу невеликих домішок вуглецю, кремнію, міді, хрому, нікелю, молібдену, ванадію та ін.

Сплави, що утворені на основі заліза з домішками інших металів, називають *легованими сталями*. В залежності від основних властивостей леговані сталі поділяють на три групи: нержавіючі, жаростійкі і жароміцні.

Нержавіючою або корозійностійкою сталлю називають сталь, що має високу хімічну стійкість в агресивних середовищах. Найбільш поширені з цієї групи – хромисті (13-30%Cr), хромонікелеві (до 10-12% Ni) хромонікельомолібденові та інші сталі. При вмісті хрому в сталі більше 25% системи Fe-C-Cr стійкі в такому агресивному середовищі як царська водка і 30%-ий розчин хлориду заліза (III).

Нержавіючі сталі як конструкційний матеріал широко застосовуються у хімічній, нафтовій, харчовій промисловості, машинобудуванні тощо.

Для підвищення стійкості хромонікелевих сталей у неокислюючих середовищах як легуючі домішки використовують кремній, мідь, молібден. Висока корозійна стійкість залізокремнистих сталей обумовлена утворенням на їх поверхні захисних пасивуючих плівок SiO_2 (за концентрації кремнію більше 16%) або з оксидів заліза.

Легування залізокремнистих сплавів молібденом (2-5%) збільшує їх стійкість в гарячій сірчаній та хлористоводневій кислотах.

Під *жаростійкістю* слід вважати здатність матеріалу протистояти корозійному руйнуванню під дією повітря або інших газів за високих температур. До жаростійких сталей відносяться сплави, що містять алюміній, хром, кремній. Такі сталі не утворюють *окалин* за температур як 1000°C . Стійкість таких матеріалів за високих температур пояснюється утворенням на їх поверхні захисних плівок, які складаються з оксидів легуючих елементів (хром, алюміній, кремній).

Жароміцність – це здатність матеріалу витримувати механічні навантаження без деформацій при підвищених температурах. До жароміцних відносяться сталі, що містять хром, кремній, молібден, нікель, ванадій та ін. Вони зберігають свої фізико-хімічні властивості при нагріванні до 650°C . З таких сталей виготовляють гріючі елементи теплообмінної апаратури, клапани автомобільних, тракторних поршневих двигунів.

2. *Захисні покриття поверхні металу.* Більшість металів і сплавів нестійкі у тих середовищах, де вони мають використовуватися. Деякі метали (наприклад алюміній) самі захищають себе від корозії внаслідок утворення на поверхні захисних плівок при взаємодії із середовищем.

За допомогою захисних покриттів можна також ізолювати метал від агресивного середовища, штучно нанісши плівки на поверхню металу.

Захисне покриття повинно бути суцільним, непроникливим для агресивного середовища, мати високу міцність зчеплення з металом, рівномірно розподілятися по всій поверхні, по можливості надавати виробу більш високу твердість, продовжувати тривалість його зношення, бути термостійким. Коефіцієнт теплового розширення плівки повинен бути близьким до коефіцієнту розширення металу.

Захисні покриття можна поділити на три основні групи: 1) металічні; 2) неметалічні; 3) хімічні.

Металічні покриття. Металічні вироби для їх захисту від корозії покривають шаром іншого металу. За характером захисної дії проти корозії металічні покриття поділяють на катодні і анодні.

До *катодних покриттів* відносяться такі, де метал, яким покривають, має більш позитивний електродний потенціал ніж метал, що підлягає захисту. Прикладом може бути покриття сталей оловом, нікелем, міддю. При порушенні цілісності катодного покриття вони не лише перестають захищати металічну деталь від корозії, а навпаки, прискорюють процес її руйнування замість необхідного захисту. В цьому випадку утворюються корозійні мікрогальванічні елементи, в яких основний метал буде виконувати роль анода, тобто розчинятись.

Як катодне покриття для заліза та сталей на практиці широко використовується олово (*біла жерсть*).

Якщо метал, що виконує роль захисного покриття поверхні основного металу, має більш від'ємний електродний потенціал - таке покриття називають *анодним*. Як анодне покриття для заліза найчастіше використовують цинк (*цинкування*). При порушенні цілісності цинкового покриття виникає корозійний гальванічний елемент, у якому цинк буде анодно розчинятись, направляючи свої електрони до заліза, яке буде відігравати роль катода. Залізо не буде руйнуватися до тих пір доки на його поверхні буде знаходитись будь – яка кількість цинку. На рис. 7 наведена схема корозії заліза з катодним та анодним покриттям.

При металопокритті металічної поверхні потрібно витримувати ряд технічних умов:

- 1) необхідно щоб зчеплення поверхні основного металу з покриттям було міцним;
- 2) покриття повинно бути суцільним, тобто без пор, рівномірним, необхідної товщини, твердим і добре чинити опір механічному зносу.

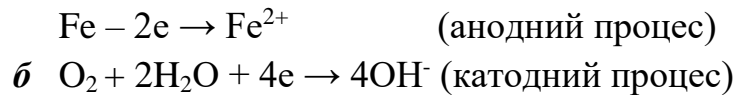
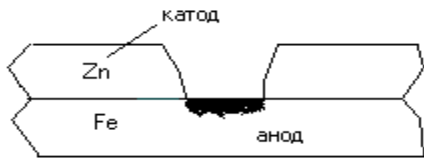
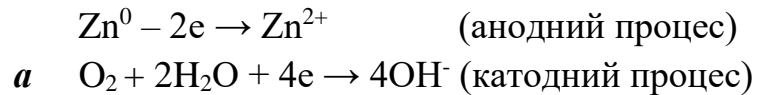
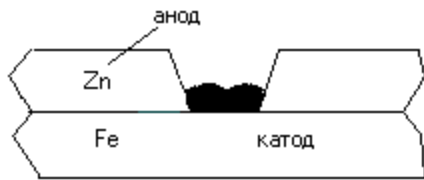


Рис 7. Схема корозії сталевих виробів, захищених анодним (а) і катодним (б) покриттям

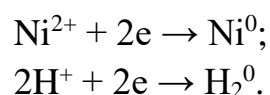
При металопокритті металічної поверхні потрібно витримувати ряд технічних умов:

- 3) необхідно щоб зчеплення поверхні основного металу з покриттям було міцним;
- 4) покриття повинно бути суцільним, тобто без пор, рівномірним, необхідної товщини, твердим і добре чинити опір механічному зносу.

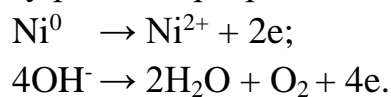
Металічні покриття можуть бути нанесені на метал, що підлягає захисту, різними способами: гальванічним, дифузійним, розпиленням (металізація), занурюванням у розплавлений метал (гарячий метод), плакуванням (механотермічний).

Принципи одержання *гальванічних покриттів* полягають у осадженні на поверхні металів, що підлягають захисту, покриваючих металів із водних розчинів їх солей при пропусканні постійного електричного струму від зовнішнього джерела. Метал, що підлягає захисту, при цьому є катодом, а функції анодів виконують пластини металу, що осаджується (розчинні аноди) або нерозчинні аноди (графіт та ін.).

Наприклад, при пропусканні струму через водний розчин солі нікелю з використанням нікелевих розчинних анодів на катоді відбуваються реакції:



На аноді нікель переходить у розчин і розряджаються аніони розчину:



Гальванічні покриття поряд з позитивними якостями мають недоліки, до яких у першу чергу відноситься пористість.

Дифузійні покриття мають високу корозійну стійкість і одержуються внаслідок насичення поверхні металу, що підлягає захисту, атомами металу, якому відведена захисна роль. При високих температурах відбувається дифузія (термодифузія) атомів металу-покриття у поверхневий шар основного металу. У поверхневому шарі металу, що покривається, утворюються нові фази хімічних сполук або твердих розчинів з поступовим зменшенням вмісту того металу, яким вкривають поверхню.

Із дифузійних покриттів, що мають високу корозійну стійкість слід відмітити покриття алюмінієм (алітування), кремнієм (термосиліціювання), хромом (термохромування). Значне підвищення жаростійкості виробів у цих випадках обумовлено утворенням на їх поверхні оксидів Al_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 або змішаних оксидів $FeAl_2O_4$, $FeCr_2O_4$, $FeSiO_4$. Ці окисні плівки запобігають подальшому окисленню поверхні металу.

Процес розпилення, металів з метою одержання покриттів називають *металізацією*. Він полягає у тому, що розплавлений метал напильюється на поверхню, що підлягає захисту. Цей спосіб має перспективу для нанесення покриттів з таких металів як молібден, вольфрам, титан та ін.

Спосіб *гарячого нанесення покриттів* полягає у зануренні виробів у розплавлений метал. Одним з обмежень цього методу є те, що метал, яким покривають, повинен мати температуру плавлення нижчу ніж температура плавлення основного металу.

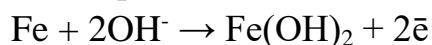
Плакування – найбільш досконалий спосіб захисту виробів із малостійких металів. Спосіб полягає у тому, що на плиту основного металу з обох боків накладають листи іншого металу і далі всю систему піддають гарячому прокату. Плакування є одним з основних способів захисту від корозії легких сплавів на основі алюмінію.

Неметалічні покриття. Покриття цього виду можуть бути органічного і неорганічного походження. Як органічні покриття використовують лаки, фарби, бакеліт, бетон, асфальт, гуму тощо. Зараз широко розповсюджені синтетичні полімерні матеріали – похідні вінілхлориду, стиролу, епоксидних смол та ін.

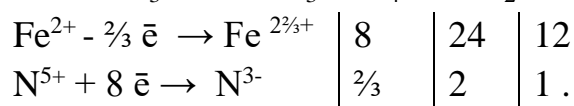
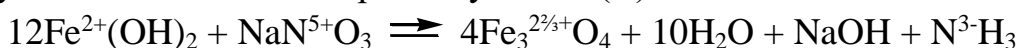
Серед мінеральних покриттів поширені різні білила: титанові - TiO_2 , цинкові - ZnO , свинцеві – $2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$, а також кольорові пігменти – жовта мумія Fe_2O_3 , зелений оксид хрому Cr_2O_3 , червоний сурик Pb_3O_4 та ін.

Хімічні покриття. Поверхня металу підлягає хімічній обробці з метою одержання на ній плівки хімічної сполуки, яка стійка до корозії. За своїм складом захисні плівки поділяють на оксидні, фосфатні, хроматні та ін. Процес одержання на поверхні металооксидних плівок має назву *оксидування*. Під дією

сильних окислювачів деякі метали (Al, Cr, Fe та ін.) вкриваються тонкою плівкою оксидів, що мають захисну дію. Оксидують металічні поверхні шляхом обробки лугами, до яких додаються окисники MnO_2 , $NaNO_3$. Захисна плівка, що утворюється при лужному оксидуванні заліза, складається переважно з Fe_3O_4 . Механізм утворення Fe_3O_4 на поверхні заліза спочатку має електрохімічний характер, згідно реакції:



з послідувачим окисненням гідроксиду заліза (II):



В деяких випадках оксидні плівки на поверхні металу утворюють електрохімічним шляхом. Деталь, що підлягає оксидуванню, підключають як анод у електролітичній ванні спеціального складу. Під дією зовнішнього електричного струму метал анодно окислюється. Продукти окислення утворюють на поверхні металу щільний захисний шар оксиду.

Захисні плівки на сталевих виробах одержують також шляхом обробки їх гарячими розчинами дигідрофосфатів заліза та марганцю. При цьому на поверхні металу виділяються фосфати і гідрофосфати – $FeHPO_4$, $Fe_3(PO_4)_2$, $MnHPO_4$, $Mn_3(PO_4)_2$.

Для збереження металу від корозії використовують також плівки окисно-хроматні, окисно-фосфатні, сульфідні тощо.

3. Зниження корозійної активності середовища. Один із прийомів захисту металів від корозії полягає у зміні складу агресивного корозійного середовища. Ефект досягається видаленням корозійно-активних речовин або введенням сполук, що уповільнюють, а іноді повністю зупиняють корозійний процес.

Видалити із корозійного середовища речовини, що збільшують швидкість корозії, можна кип'ятінням розчинів, пропусканням через розчин інертних газів, хімічною обробкою середовища.

Найбільшу шкоду металам завдає розчинений кисень. Тому вода або водні розчини, в яких корозія відбувається з кисневою деполяризацією, повинні підлягати деаерації одним із визначених способів.

Спосіб зниження швидкості корозійних процесів, шляхом введення у корозійне середовище спеціальних речовин, одержав назву *інгібування*, а речовини, що для цього вводяться - *інгібіторами* або уповільнювачами корозії.

Інгібітори – це речовини органічного і неорганічного походження: аміни, альдегіди, кетони, сульфокислоти, хромати, дихромати, фосфати, нітрати тощо.

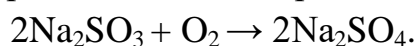
Інгібіторами можна вважати речовини які не лише уповільнюють процес корозії, але і залишають незмінними хіміко-фізичні властивості металів.

Механізм дії уповільнювачів корозії у більшості випадків має електрохімічний характер: деякі речовини уповільнюють анодний процес корозії, інші – катодний, а деякі гальмують одночасно обидві стадії.

За характером захисної дії інгібітори поділяють на катодні, анодні і органічні.

До *анодних інгібіторів* відносяться речовини, що мають властивості окислювачів (хромати, нітрати та ін.). Вони утворюють на анодній поверхні металу тонкі оксидні плівки і тим самим зменшують швидкість корозії. Наприклад, додавання у воду охолоджуючої системи двигунів внутрішнього згорання 0,5% $K_2Cr_2O_7$ практично ліквідує процес корозії.

До *катодних інгібіторів* відносяться речовини, що здатні уповільнювати окремі стадії катодних процесів. Наприклад, якщо корозія відбувається з кисневою деполяризацією, швидкість катодного процесу можна уповільнити шляхом введення у розчин речовин – інгібіторів, що поглинають кисень:



Можна знизити корозію, використовуючи для її уповільнення катіони важких металів, які зменшують активну поверхню катода за рахунок утворення малорозчинних гідроксидних плівок.

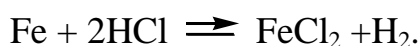
Знизити швидкість катодного процесу, що відбувається з водневою деполяризацією, можна шляхом введення у розчин речовин, які змінюють потенціал катодного відновлення водню (підвищують перенапругу). Такими інгібіторами є сполуки важких металів, наприклад $Bi_2(SO_4)_3$, Sb_2O_3 та ін.

Анодні і катодні інгібітори неорганічного походження знижують корозію у нейтральному або у кислому середовищі.

До органічних інгібіторів корозії відносяться поверхнево-активні речовини, які здатні адсорбуватися на поверхні металу, але не адсорбуються його окисленою поверхнею, або продуктами корозії, що знаходяться на ній. Цією властивістю органічних інгібіторів користуються для видалення іржі з поверхні заліза та інших сольових відкладень без пошкодження поверхні металу. Як приклад дії таких інгібіторів розглянемо процес видалення накипу з поверхні водонагрівальних апаратів. Для цього металева ємність обробляється розчином HCl , який розчиняє накип:



Але сама соляна кислота здатна взаємодіяти також і з залізом:

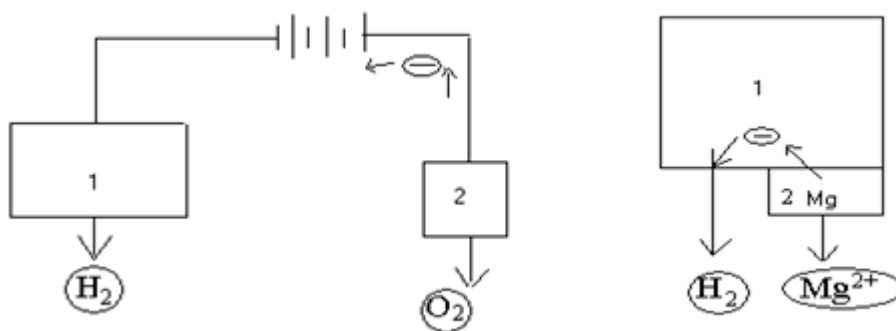


Для запобігання останньої реакції у розчин HCl додають інгібітор – уротропін, який легко адсорбується на поверхні чистого металу і повністю ізолює її від дії кислот. В той же час молекули уротропіну не адсорбуються на поверхні накипу, який і взаємодіє з HCl до повного розчинення. Як тільки накип розчинився, на оголену чисту поверхню металу адсорбується з розчину інгібітор і виконує свою захисну дію.

Використання інгібіторів дозволяє транспортувати кислоти у сталевих ємкостях.

На сьогоднішній день відомо декілька тисяч речовин, що відносяться до категорії інгібіторів. Незалежно від умов експлуатації інгібітори повинні відповідати наступним вимогам: мати високу ефективність захисної дії, бути технологічними і дешевими, не порушувати технологічних процесів, відповідати вимогам санітарно-гігієнічних норм, не порушувати екологічний стан навколишнього середовища.

4. Електричний захист від корозії заснований на уповільненні швидкості корозії металевих конструкцій шляхом їх катодної або анодної поляризації (рис. 8). Найбільшого розповсюдження набув так званий *катодний захист металів*, який здійснюється шляхом приєднання металічної конструкції, що підлягає захисту, до від'ємного полюса зовнішнього джерела постійного струму (катодний захист), або до металу що має більш від'ємний електродний потенціал (*протекторний захист*).



а) 1 – метал, який підлягає захисту;
2 - допоміжний анод

б) 1 – метал, який підлягає захисту;
2 - анод – протектор (магній)

Рис. 7. Принципова схема електрохімічного захисту металів від корозії:
а) катодний; б) протекторний

Найчастіше матеріалами для протекторів є цинк, магній, магнієві та алюмінієво-цинкові сплави.

Електрохімічний захист може бути використаний тільки в умовах коли корозійне середовище добре проводить електричний струм.

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

Іноді катодний захист використовують у комбінації з ізолюючими покриттями.

Питання для самопідготовки

1. У чому особливість електронної будови атомів металів?
2. Найсильніший та найслабший відновники серед металів.
3. На основі електронної будови атомів *d*-елементів I групи періодичної системи дайте загальну характеристику їх хімічної активності. Чим пояснюється ефект “провалу” електрона для цих елементів?
4. Дайте загальну характеристику *d*-елементів II групи періодичної системи. В чому виявляється стійкість електронної конфігурації $(n-1)d^{10}$ в атомах цих елементів?
5. На основі електронних формул йонів Mn^{2+} , Mn^{4+} , Mn^{7+} пояснити їх можливі окисно-відновні властивості.
6. Написати електронну формулу атома заліза. Визначити його валентні можливості. Навести приклади сполук, у яких залізо виявляє різні валентності і окисно-відновні властивості.
7. Скласти ряд окисно-відновних перетворень:



10. Закінчити рівняння реакцій, скласти електронний баланс і підібрати коефіцієнти:



11. Скласти рівняння реакцій за допомогою яких можна виконати наступні перетворення: $ZnCO_3 \rightarrow ZnO \rightarrow ZnSO_4 \rightarrow Zn(OH)_2 \rightarrow Na_2[Zn(OH)_4] \rightarrow Na_2ZnO_2 \rightarrow Zn(NO_3)_2$

12. Закінчити рівняння реакцій: $CuCl + NH_4OH \rightarrow$;



13. Скласти рівняння реакцій до наступних перетворень:



14. Закінчіть рівняння реакцій та вкажіть, які властивості в них проявляють метали: $Mn + H_2SO_4(\text{конц.}) \rightarrow$; $Zn + CuSO_4 \rightarrow$

15. Виріб з металу А покрито металом В. Який з металів буде піддаватись корозії при руйнуванні цілісності покриття? Складіть схему гальванічного елемента, що утворився і рівняння катодного і анодного

процесів: а) у кислому середовищі; б) у нейтральному середовищі; в) у вологому повітрі.

- | | | | |
|-----------|--------|-----------|--------|
| 1) A - Fe | B - Sn | 5) A - Fe | B - Zn |
| 2) A - Al | B - Cu | 6) A - Cu | B - Cd |
| 3) A - Cu | B - Au | 7) A - Fe | B - Cr |
| 4) A - Fe | B - Ni | 8) A - Co | B - Cu |

16. Чому деякі досить активні метали, наприклад алюміній, не кородують на повітрі? Назвіть інші метали з аналогічними властивостями
17. Чому хімічно чисте залізо більш стійке до корозії, ніж технічне?
18. Чи з однаковою швидкістю буде покриватися залізний предмет іржею у прісній і морській воді?
19. Вбитий у вологе дерево цвях, кородує; іржею покривається його частина, яка знаходиться всередині дерева. Анодом чи катодом є ця частина? Скласти відповідні електронні рівняння процесів.
20. Який метод захисту металів від корозії називають пасивацією? Які речовини застосовують для пасивації металів? Як це здійснюється на практиці?
21. В чому полягає суть катодного і протекторного методів захисту металів від корозії.
22. Який із вказаних в умові металів служить протектором для захисту сталевих конструкцій від корозії? Складіть схему корозійного хімічного елемента і рівняння електродних процесів, що протікають у вологому ґрунті:
- | | | |
|------------|------------|------------|
| 1) Zn - Cu | 3) Sn - Cr | 5) Cd - Zn |
| 2) Ni - Mg | 4) Mg - Pb | 6) Co - Al |
23. Дві залізні пластинки, одна з яких покрита оловом, а інша міддю, знаходяться у вологому повітрі. Котра з них буде швидше кородувати при порушенні покриття?
24. Алітована сталева конструкція (поверхня заліза насичена алюмінієм) кородує у морській воді (розчин хлоридів). Скласти рівняння реакцій, що відбуваються.

Вправи і досліди до виконання лабораторної роботи № 12.2 Хімія d-катіонів

Дослід 1. Взаємодія купрум(II) оксиду з кислотами

Внести у дві пробірки по 1-2 мікрошпателі купрум(II) оксиду і додати 5-6 крапель 2 н. кислот: в 1-шу пробірку – хлороводневої, а в 2-гу – сульфатної. Підігріти пробірки на водяній бані і спостерігати забарвлення розчинів. Написати рівняння реакцій.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 2. Одержання купрум(II) гідроксиду та його термічна стійкість.

Внести у пробірку 3-5 крапель розчину солі міді (II) (CuSO_4 , CuCl_2) і додати 3-5 крапель розчину калій (натрій) гідроксиду. Пробірку з осадом, що утворився нагріти на водяній бані. Зазначити зміну кольору осаду внаслідок розкладання купрум(II) гідроксиду. Написати рівняння реакцій.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 3. Відношення купрум(II) гідроксиду до кислот і лугів

У трьох пробірках одержати купрум(II) гідроксид (див дослід 2) і додати: у 1-у – надлишок концентрованого розчину калій (натрій) гідроксиду, у 2-гу – 2н. розчин калій (натрій) гідроксиду, а у 3-ю – 2 н. розчин сульфатної кислоти. У якій пробірці спостерігається розчинення осаду? Написати рівняння реакцій.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 4. Гідроліз солей міді (II)

Внести у дві пробірки по 3-5 крапель 0,5н. розчину CuSO_4 або CuCl_2 і за допомогою універсального індикатора визначити реакцію середовища. В 1-у пробірку додати 2-3 краплі гарячого розчину Na_2CO_3 . Спостерігати утворення осаду купрум гідроксокарбонату зеленого кольору і виділення газу. Написати рівняння реакцій гідролізу солі купрумів молекулярному та іонному виду.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 5. Взаємодія цинку з нітратною кислотою

Внести у дві пробірки по 1 мікрошпателю цинкового пилу. В 1-у пробірку додати 5 крапель 0,5н. розчину нітратної кислоти, а в 2-гу 5-7 крапель концентрованої нітратної кислоти. Пробірки з розчинами нагріти на водяній бані. За допомогою реактиву Несслера обґрунтувати утворення у першій пробірці іонів NH_4^+ . У другій пробірці виділяється газ, зазначити його колір. Написати рівняння відповідних реакцій. Оцінити вплив концентрованої нітратної кислоти на склад продуктів реакції відновлення цинком.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 6. Взаємодія цинку з розчином луку

Внести у пробірку 1 мікрошпателю цинкового пилу і додати 5 крапель 2 н. розчину NaOH (KOH). Спостерігається виділення газу. Враховуючи, що при надлишку луку утворюється іон $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ написати рівняння реакції.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 7. Одержання цинк гідроксиду

У пробірку внести 10 крапель розчину солі цинку і 1-2 краплі 0,5н. розчину NaOH (KOH) до утворення білого аморфного осаду (осад у пробірці залишити для наступних дослідів). Написати рівняння реакції в молекулярному та іонному виді.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 8. Взаємодія цинк гідроксиду з кислотою

У пробірку внести 3-5 крапель суспензії цинк гідроксиду, отриманого в попередньому досліді. Додати 4-5 крапель розчину хлоридної кислоти. Написати рівняння реакції у молекулярному та іонному виді.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 9. Взаємодія цинк гідроксиду з лугами

У пробірку внести 3-5 краплі суспензії гідроксиду цинку, отриманого в досліді 7. Додати 5-7 крапель розчину NaOH (KOH). Спостерігається розчинення осаду. Написати рівняння реакції у молекулярному та іонному виді.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 10. *Гідроліз солей цинку*

На смужки універсального індикаторного папірця нанести декілька крапель 0,5 н. розчину солі цинку ($Zn(NO_3)_2$ або $ZnCl_2$). Визначити рН розчину. Написати рівняння реакцій в молекулярному та іонному виді.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 11. *Одержання і властивості манган гідроксиду*

У пробірку налити 10-15 крапель розчину $MnSO_4$ і додати 10-15 крапель розчину гідроксиду натрію ($NaOH$). Спостерігати утворенням білуватого осаду манган(II) гідроксиду.

Розділити отриманий осад на 3 пробірки. Додати в 1-у розведку сульфатну або хлоридну кислоту, в 2-гу – надлишок лугу ($NaOH$). Пояснити чому у кислоті осад розчиняється, а при додаванні лугу розчинення не відбувається.

Вміст 3-ої пробірки кілька разів збовтати і залишити на деякий час. Внаслідок окислення киснем повітря мангану(II) до мангану(IV) спостерігати поступову зміну забарвлення осаду. Написати рівняння реакцій, що відбулися.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 12. *Взаємодія заліза з розведеними кислотами*

Внести у три пробірки по шматочку залізної стружки та додати по 5-7 крапель 2 н. розчину хлоридної, сульфатної та нітратної кислоти (відповідно). Пробірку підігріти на водяній бані, якщо реакції відбуваються повільно. Після в кожену пробірку долити по 1 краплі 0,01 н. розчину калій або амоній тіоціанату. Зазначити колір розчину та написати рівняння відповідних реакцій.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 13. *Одержання ферум(II) гідроксиду та дослідження його властивостей*

Внести у три пробірки по 5-7 крапель розчину ферум(II) сульфату ($FeSO_4$) і додати по 2-3 краплі 2н. розчину $NaOH$ (KOH). Зазначити колір осаду, що утворився. Першу пробірку залишити і спостерігати зміну кольору впродовж часу. У другу пробірку додати надлишок розчину $NaOH$, у третю - розчин

сульфатної кислоти. Зробити висновок про хімічні властивості ферум(II) гідроксиду. Написати рівняння реакцій.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 14. Одержання ферум(III) гідроксиду та дослідження його властивостей

Внести у дві пробірки по 3-5 крапель розчину солі ферум(III) і додати в кожную пробірку по 2 краплі 2н. розчину NaOH (KOH). Зазначити колір отриманих осадів. В першу пробірку долити 2-3 краплі HCl, у другу – 2-3 краплі KOH. В якій із пробірок відбувається розчинення осаду? Написати відповідні рівняння реакцій.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 15. Гідроліз солей феруму

А. Гідроліз солей ферум(II). В пробірку внести 1 мікрошпатель $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ і 15 крапель дистильованої води. За допомогою універсального індикаторного папірця визначити рН розчину. Написати рівняння гідролізу $FeSO_4$ в молекулярному та іонному вигляді.

Б. Гідроліз ферум(III) хлориду. У пробірку внести 1 мікрошпатель ферум(III) хлориду і 15 крапель дистильованої води. За допомогою універсального індикаторного папірця визначити рН розчину. Потім пробірку підігріти. Чи змінився рН розчину? Написати рівняння гідролізу $FeCl_3$ в молекулярному та іонному вигляді при кімнатній температурі та при нагріванні.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 16. Одержання аміачного комплексу купрум(II)

У пробірку внести 3-4 краплі розчину купрум(II) сульфату та долити по краплям 20%-ний розчин амоніаку до повного розчинення осаду основної солі $(CuOH)_2SO_4$. Зазначити забарвлення аміачного комплексу купрум(II). Написати рівняння реакцій одержання основної солі та її взаємодії з розчином амоніаку.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 17. *Взаємодія цинк гідроксиду з розчином амоніаку*

У пробірку внести 7 крапель розчину солі цинку і 1-2 краплі 0,5н. розчину NaOH (KOH) до утворення білого аморфного осаду. До отриманого цинк гідроксиду $Zn(OH)_2$ додати надлишок концентрованого розчину амоніаку. Написати рівняння реакції розчинення гідроксиду цинку в розчині аміаку у молекулярному та іонному виді.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 19. *Відновлення манган(VII) манганом (II)*

Налити у пробірку 5-7 крапель розчину манган(II) сульфату і долити по краплям розчин $KMnO_4$. Спостерігати за утворенням бурого осаду та знебарвленням малинового кольору розчину. Дослідити вміст пробірки синім лакмусовим папірцем. Написати рівняння реакцій.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 21. *Відновні властивості солей ферум(II)*

Налити у дві пробірки по 5-7 крапель розчину ($FeSO_4$), додати 2-3 краплі 2н сульфатної кислоти. У 1-у пробірку додати хлорної води, у 2-гу додавати краплинами розчин $KMnO_4$. Зазначити спостереження? Довести у розчинах присутність йонів Fe^{3+} за допомогою розчину амоній (калій) тіоціанату. Написати рівняння реакції і скласти до них електронний баланс.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Дослід 22. *Окислювальні властивості сполук ферум(III)*

Налити у дві пробірки по 3-5 крапель розчину *ферум(III) хлориду* $FeCl_3$. У 1-у додати розчин калій йодиду і додати кілька крапель розчину крохмалю. Записати спостереження?

У 2-гу пробірку додати 3-5 крапель прозорого розчину сірководневої води і спостерігати за помутнінням розчину, внаслідок виділення сірки.

Встановити присутність у розчині іонів Fe^{2+} за допомогою калій гексаціаноферату(III). Написати рівняння реакцій і скласти до них електронний баланс.

РІВНЯННЯ	
ЗОВНІШНІЙ ЕФЕКТ	

Вправи і досліді до виконання лабораторної роботи № 12.3 Вивчення корозії металів і сплавів

Вправа 1. Опишіть процес електрохімічної корозії, який відбувається на поверхні контактування заліза та цинку (залізний виріб, покритий цинком). Визначте, яке це покриття: анодне чи катодне? Напишіть рівняння анодного та катодного процесів корозії цього виробу в разі порушення цілісності покриття: 1) в хлоридній кислоті; 2) у вологому повітрі.

Вправа 2. Як проходить корозія цинку, що знаходиться у контакті з кадмієм в нейтральному та кислому середовищах? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів. Який склад продуктів корозії?

Вправа 3. Залізо, яке має включення міді, помістили у розчин сульфатної кислоти. Наведіть схему і складіть рівняння анодного і катодного процесів, що протікають при корозії.

Вправа 4. Як впливає рН середовища на швидкість корозії алюмінію? Чому? Складіть електронні рівняння анодного і катодного процесів атмосферної корозії алюмінію.

Вправа 5. Які процеси відбуваються при корозії лудженого і оцинкованого заліза при руйнуванні цілісності покриття в кислому і нейтральному середовищі?

Дослід 1. Корозія оцинкованого та лудженого заліза.

В дві пробірки налити на $\frac{1}{2}$ об'єму дистильованої води і додати по 2-3 краплі розчинів 2н. H_2SO_4 і $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Розчини перемішати скляною паличкою. Дві залізні дротинки зачистити наждачним папером. Однією дротинкою міцно обмотати шматок цинку, другою – шматок олова і опустити їх в приготовані розчини.

Спостерігати через деякий час посиніння розчину, в який вміщено залізну дротинку в контакті з оловом.

Пояснити появу Fe^{2+} - іонів в розчині. Чому в розчині з парою Fe-Zn сине забарвлення не з'являється? Описати спостереження. Навести схеми процесів при корозії лудженого і оцинкованого заліза в кислому середовищі. В якому випадку при місцевому порушенні захисного покриття буде відбуватися ржавіння заліза під захисним шаром, який залишається незмінним?

Дослід 2. Корозія при контакті різних металів:

а) Дві пластини одного розміру з хрому та міді, що контактують між собою, занурити в розчин HCl (1:1) та залишити на 5–10 хвилин. Навести схему гальванічного елемента, що утворився при цьому. На якому металі

утворюються бульбашки водню? Що спостерігається при контакті металів? При порушенні контакту між ними? Скласти схему гальванопари.

б) Корозія алюмінію в контакті з міддю. З'єднати попарно пластинки або стрижні алюмінію і міді. Ретельно очистити контакти. В хімічну склянку налити 3% водний розчин NaCl і додати декілька крапель фенолфталеїну. Занурити в цю склянку пару алюміній-мідь. Місце контакту повинно бути поза розчином. Уважно спостерігати за розчином у склянці. Вказати катод і анод, напрямок переміщення електронів. Чому в склянці з'являється забарвлення? Написати рівняння реакцій, що протікають на аноді і катоді.

Дослід 3. Дослідження протекторного захисту.

Використовують 2 склянки (на 50 см³) з 3% водним розчином NaCl. В одну склянку занурюють дві скріпки, зачищені наждачним папером в контакті з цинком (магнієм або алюмінієм), в іншу – дві скріпки в контакті з мідним дротом. В обидві склянки додають по 3-4 краплі калій гексаціаноферату(III) – K₃[Fe(CN)₆] і спостерігають за появою синьо-блакитного забарвлення (турнбулевої сині) в склянках протягом 30 хвилин. За інтенсивністю забарвлення роблять висновки про ефективність захисту сталі в одному з досліджених випадків і про відсутність захисту в іншому, пояснюючи їх.

Дослід 4. Пасивація заліза.

Зачистити наждачним папером дві сталеві пластини. Одну пластину пасивувати, зануривши її в пробірку з концентрованою HNO₃. Записати свої спостереження. Після пасивації пластину промити і занурити в пробірку з розведеним розчином H₂SO₄. Відмітити процес утворення водню. Для порівняння внести в розчин розведеної H₂SO₄ необроблену пластину. На якому зразку швидше утворюється водень?

ДОДАТКИ

ДОДАТОК 1

Найважливіші одиниці системи СІ та їх співвідношення з одиницями інших систем

Назва фізичної величини	Умовне позначення	Одиниця СІ	Співвідношення з одиницями інших систем
Довжина	l	Метр (м)	1 м = 100 сантиметрів (см); 1 ангстрем (А ⁰) = 10 ⁻¹⁰ метрів (м) = 10 ⁻⁸ сантиметрів (см) = 0,1 нанометрів (нм) = 100 пікометрів (пм)
Маса	g	Кілограм (кг)	1 кг = 1000 грамів (г) = 10 ⁶ міліграмів (мг) = 10 ⁹ мікрограмів (мкг); 1 атомна одиниця маси (а.о.м.) = 1,66053·10 ⁻²⁴ г
Час	τ	Секунда (с)	1 година = 3600 с; 1 хвилина (хв) = 60с
Сила струму		Ампер (А)	
Електричний заряд		Кулон (Кл)	Кл = А·с
Температура	T, t	Кельвін (К)	0 ⁰ К = -273,15 ⁰ С (Цельсія) = -459,67F (Фаренгейта) К = ⁰ С + 273,15 ⁰
Кількість речовини	M	Моль	

Найважливіші фізико-хімічні константи

Атомна одиниця маси	1 а.о.м. = 1,66057 · 10 ⁻²⁷ кг
Маса спокою електрона	m _e = 9,1095 · 10 ⁻³¹ кг = 5,4858 · 10 ⁻⁴ а.о.м.
Маса спокою протона	m _p = 1,6726 · 10 ⁻²⁷ кг = 1,0073 а.о.м.
Маса спокою нейтрона	m _n = 1,6749 · 10 ⁻²⁷ кг = 1,0087 а.о.м.
Молярна газова стала	R = 8,3144 Дж · К ⁻¹ · моль ⁻¹
Постійна Планка	h = 6,6262 · 10 ⁻³⁴ Дж · с
Постійна Фарадея	F = 9,6485 · 10 ⁴ Кл · моль ⁻¹
Число Авогадро	N = 6,02 · 10 ²³ моль ⁻¹
Швидкість світла	C = 2,9979 · 10 ⁸ м·с
Співвідношення між різними одиницями енергії	1 калорія (кал) = 4,184 Дж; 1 електронвольт (еВ) = 1,602 · 10 ⁻¹⁹ Дж; 1 ерг = 6,242 · 10 ¹¹ еВ; 1 Дж = 10 ⁷ ерг
π	3,14459
ln 10	2,3026
e	2,7183

Формули деяких кислот, назви їх аніонів

Формула кислоти	Назва кислоти	Аніон	Назва аніону
Безкисневі			
HF	Фтороводнева (плавикова)	F ⁻	Фторид
HCl	Хлороводнева (соляна)	Cl ⁻	Хлорид
HBr	Бромоводнева	Br ⁻	Бромид
HI	Йодоводнева	I ⁻	Йодид
HCN	Ціановоднева (синильна)	CN ⁻	Ціанід
HSCN	Тіоціановоднева (роданиста)	SCN ⁻	Роданід (тіоціанід)
H ₂ S	Сірководнева	S ²⁻ HS ⁻	Сульфід Гідросульфід
H ₂ Se	Селеноводнева	Se ²⁻ HSe ⁻	Селенід Гідроселенід
Кисневмісні			
CH ₃ COOH	Оцтова	CH ₃ COO ⁻	Ацетат
HBO ₂	Метаборна	BO ₂ ⁻	Метаборат
H ₃ BO ₃	Ортоборна	[B(OH) ₄] ⁻	Борат
H ₂ CO ₃	Вугільна	CO ₃ ²⁻ HCO ₃ ⁻	Карбонат Гідрокарбонат
H ₂ SiO ₃	Кремнієва	SiO ₃ ²⁻ HSiO ₃ ⁻	Силікат Гідросилікат
H ₂ SO ₃	Сірчиста	SO ₃ ²⁻ HSO ₃ ⁻	Сульфіт Гідросульфіт
H ₂ SO ₄	Сірчана	SO ₄ ²⁻ HSO ₄ ⁻	Сульфат Гідросульфат
HNO ₂	Азотиста	NO ₂ ⁻	Нітрит
HNO ₃	Азотна	NO ₃ ⁻	Нітрат
HPO ₃	Метафосфорна	PO ₃ ⁻	Метафосфат
H ₃ PO ₄	Ортофосфорна	PO ₄ ³⁻ HPO ₄ ²⁻ H ₂ PO ₄ ⁻	Ортофосфат Гідроортофосфат Дигідроортофосфат
H ₄ P ₂ O ₇	Дифосфорна (пірофосфорна)	P ₂ O ₇ ⁴⁻ HP ₂ O ₇ ³⁻	Дифосфат Гідродифосфат
		H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻ H ₃ P ₂ O ₇ ⁻	Дигідродифосфат Тригідродифосфат
HPO ₂	Метафосфориста	PO ₂ ⁻	Метафосфіт
H ₃ PO ₃	Ортофосфориста	HPO ₃ ²⁻	Ортофосфіт
		H ₂ PO ₃ ⁻	Гідроортофосфіт
H ₃ PO ₂	Фосфорнуватиста	H ₂ PO ₂ ⁻	Гіпофосфіт

1	2	3	4
H_3AsO_4	Ортомиш'якова	AsO_4^{3-} HAsO_4^{2-} H_2AsO_4^-	Ортоарсенат Гідроортоарсенат Дигідроортоарсенат
H_3AsO_3	Ортомиш'яковиста	AsO_3^{3-} HAsO_3^{2-} H_2AsO_3^-	Ортоарсеніт Гідроортоарсеніт Дигідроортоарсеніт
HAsO_2	Метамиш'яковиста	AsO_2^-	Метаарсеніт
HClO	Хлорнуватиста	ClO^-	Гіпохлорит
HClO_2	Хлориста	ClO_2^-	Хлорит
HClO_3	Хлорнувата	ClO_3^-	Хлорат
HClO_4	Хлорна	ClO_4^-	Перхлорат
HMnO_4	Марганцева	MnO_4^-	Перманганат
H_2MnO_4	Марганцевиста	MnO_4^{2-} HMnO_4^-	Манганат Гідроманганат
HVO_3	Ванадієва	VO_3^-	Ванадат
H_2MoO_4	Молібденова	MoO_4^{2-} HMoO_4^-	Молібдат Гідромолібдат
H_2WO_4	Вольфрамова	WO_4^{2-} HWO_4^-	Вольфрамат Гідровольфрамат
H_2CrO_4	Хромова	CrO_4^{2-} HCrO_4^-	Хромат Гідрохромат
$\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Дихромова	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ HCr_2O_7^-	Дихромат Гідродихромат
Кислоти, що відповідають амфотерним гідроксидам			
HAlO_2	Метаалюмінієва	AlO_2^-	Метаалюмінат
H_3AlO_3	Ортоалюмінієва	AlO_3^{3-} HAlO_3^{2-} H_2AlO_3^-	Ортоалюмінат Гідроалюмінат Дигідроалюмінат
H_2PbO_2	Свинцева	PbO_2^{2-} HPbO_2^-	Плюмбіт Гідроплюмбіт
H_2ZnO_2	Цинкова	ZnO_2^{2-} HZnO_2^-	Цинкат Гідроцинкат
HCrO_2	Метахромиста	CrO_2^-	Метахроміт
H_3CrO_3	Ортохромиста	CrO_3^{3-} HCrO_3^{2-} H_2CrO_3^-	Ортохроміт Гідроортохроміт Дигідроортохроміт

Розповсюджені назви деяких неорганічних речовин

Назва	Склад
Азурит (мінерал)	$2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$
Алебастр	$\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ або $[2 \text{CaSO}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$
Аміачна вода (нашатирний спирт)	NH_4OH
Ангідрид фосфорний миш'яковий сірчаний	P_2O_5 або P_4O_{10} As_2O_5 SO_3
Антихлор	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ або $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
Апатит (мінерал)	$3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{F}, \text{Cl})_2$
Асбест	$3\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 4\text{SiO}_2$
Барит	BaSO_4
Баритова вода	$\text{Ba}(\text{OH})_2$ (водний розчин)
Біла сажа	SiO_2
Білила свинцеві титанові цинкові	$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ TiO_2 ZnO
Берлінська лазур	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$
Бертолетова сіль	KClO_3
Бікарбонат натрія	NaHCO_3
Бланфікс	BaSO_4
Боксит	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Бордоська рідина	Суміш водного розчину CuSO_4 з вапняним молоком
Бура	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
Веселящий газ	N_2O
Вапно – гашене натронне негашене хлорне	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ $2\text{CaO} + \text{NaOH}$ CaO CaOCl_2
Вапняне молоко (вапняна вода)	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ –водна суспензія
Вуглекислий газ	CO_2
Галеніт	NaCl
Галуни – алюмінієві або алюмокалієві залізоаміачні залізні	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$
Гіпосульфит (тіосульфат натрію)	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
1	2
Гіпс (мінерал)	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
Глауберова сіль	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$
Глет свинцевий	PbO

Назва	Склад
Гірка сіль	$MgSO_4 \cdot 7 H_2O$
Доломіт (мінерал)	$MgCO_3 \cdot CaCO_3$
Їдкий калі	KOH
Їдкий натр	NaOH
Каломель	Hg_2Cl_2
Кальцит	$CaCO_3$
Каолін (біла глина)	$Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2 \cdot 2 H_2O$
Кам'яна сіль	NaCl
Карналіт	$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$
Кварц, пісок	SiO_2
Кіновар	HgS
Кріоліт	$AlF_3 \cdot 3NaF$
Кров'яна сіль жовта червона	$K_4[Fe(CN)_6]$ $K_3[Fe(CN)_6]$
Купорос мідний залізний цинковий	$CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ $FeSO_4 \cdot 7 H_2O$ $ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$
Купоросне масло	H_2SO_4 (90,5 – 92,5%)
Кухонна сіль	NaCl
Ляпіс	Сплав 1 частини $AgNO_3$ з 2 частинами KNO_3
Магнезит	$MgCO_3$
Магнезія біла	MgO
Магнітний залізняк (магнетит)	Fe_3O_4 або $FeO \cdot Fe_2O_3$
Малахіт	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$
Мармур, вапняк, крейда	$CaCO_3$
Мумія	Fe_2O_3
Нашатир	NH_4Cl
Олеум	Розчин (15,5-60%) SO_3 в H_2SO_4
Паризька зелень	$Cu(CH_3COO)_2 \cdot 3 Cu(AsO_2)_2$
Пекельний камінь	$AgNO_3$
Пергідроль	H_2O_2 (27-31%-ний розчин)
Пірит, сірчистий колчедан	FeS_2
Піролюзит	$MnO_2 \cdot nH_2O$
Плавикова кислота	HF
Плавиковий шпат	CaF_2
Поташ	K_2CO_3
Преципітат	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$
Свинцевий блиск (галеніт)	PbS
Свинцевий цукор	$Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$
Сегнетова сіль	$KNaC_4H_4O_6$

Назва	Склад
Селітра – аміачна калійна (індійська) натрієва (чилійська) кальцієва (норвезька)	NH_4NO_3 KNO_3 NaNO_3 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
Силікагель	SiO_2
Сильвініт	$\text{NaCl} + \text{KCl}$
Сіль Мора	$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
Скло рідке розчинне	Водний розчин скла розчинного $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot m \text{SiO}_2$; m коливається від 2 до 4,5
Сода – бікарбонат кальцинована (безводна) каустична кристалічна питна	NaHCO_3 Na_2CO_3 NaOH $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ NaHCO_3
Срібний блиск	Ag_2S
Сулема	HgCl_2
Суперфосфат - подвійний - простий	$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2[\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$
Сурик – залізний - свинцевий	Fe_3O_4 Pb_3O_4
Сухий лід	CO_2 (твердий)
Тальк	$3 \text{MgO} \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Турнбулева синь	$\text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2$
Хромово суміш	Розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в концентрований H_2SO_4
Хромпик калієвий натрієвий	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Царська вода (водка)	Суміш концентрованих кислот: 1 об'єм HNO_3 з 3 об'ємами HCl
Цинкова обманка	ZnS
Чадний газ	CO

ТАБЛИЦЯ ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНОСТІ ЗА ПОЛІНГОМ

H 2,1							He -		
Li 1,0	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,0	O 3,5	F 4,0	Ne -		
Na 0,9	Mg 1,2	Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	Ar -		
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 1,9	Ni 1,9
Cu 1,9	Zn 1,6	Ga 1,6	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,8	Kr -		
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 1,7	In 1,7	Sn 1,8	Sb 1,9	Te 2,1	I 2,5	Xe -		
Cs 0,7	Ba 0,9	La-Lu 1,0-1,2	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 1,9	Bi 1,9	Po 2,0	At 2,2	Rn -		
Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1							

МОЖЛИВІ ОКИСНО-ВІДНОВНІ ЧИСЛА ДЕЯКИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Еле- мент	Ступінь окиснення										
	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
H			H ⁻ гідриди	H ₂	H ⁺						
F			F ⁻	F ₂							
Cl			HCl Cl ⁻	Cl ₂	Cl ₂ O HClO ClO ⁻		HClO ₂ ClO ₂ ⁻	ClO ₂	HClO ₃ ClO ₃ ⁻	Cl ₂ O ₆ (ClO ₃)	Cl ₂ O ₇ HClO ₄ ClO ₄ ⁻
Br			HBr Br ⁻	Br ₂	Br ₂ O HBrO BrO ⁻		HBrO ₂ BrO ₂ ⁻		HBrO ₃ BrO ₃ ⁻		HBrO ₄ BrO ₄ ⁻
I			HI I ⁻	I ₂	HIО IO ⁻				I ₂ O ₅ HIO ₃ IO ₃ ⁻		HIО ₄ ·2H ₂ O або H ₅ IO ₆
O		H ₂ O	H ₂ O ₂ перок- сиди	O ₂		F ₂ O					
S		H ₂ S	FeS ₂	S		SO		SO ₂ H ₂ SO ₃ SO ₃ ²⁻		SO ₃ H ₂ SO ₄ SO ₄ ²⁻	
N	NH ₃ NH ₄ ⁺	N ₂ H ₄	NH ₂ OH	N ₂	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃ HNO ₂ NO ₂ ⁻	NO ₂	N ₂ O ₅ HNO ₃ NO ₃ ⁻		
P	PH ₃			P			P ₂ O ₃ HPO ₃ ²⁻		P ₂ O ₅ PO ₄ ³⁻		
As	AsH ₃			As			As ₂ O ₃ AsO ₃ ³⁻		As ₂ O ₅ AsO ₄ ³⁻		
Sb	SbH ₃			Sb			Sb ₂ O ₃ Sb ³⁺ SbO ₂ ⁻		Sb ₂ O ₅ SbO ₃ ⁻		
Bi				Bi			Bi ³⁺ Bi ₂ O ₃ BiO ⁺		Bi ₂ O ₅ BiO ₃ ⁻		
C	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C		CO		CO ₂ H ₂ CO ₃ CO ₃ ²⁻			
Sn				Sn		Sn ²⁺ SnO ₂ ²⁻		Sn ⁴⁺ SnO ₃ ²⁻			
Pb				Pb		Pb ²⁺ PbO PbO ₂ ²⁻		Pb ⁴⁺ PbO ₂ PbO ₃ ²⁻			
Al				Al			Al ³⁺ AlO ₂ ⁻ AlO ₃ ³⁻				
B	B ³⁻ B ₂ H ₆			B			B ³⁺ B ₂ O ₃ BO ₂ ⁻ B ₄ O ₇ ²⁻				
Лужні метали				Me ⁰	Me ⁺						

Продовження таблиці додатку 5

Еле- мент	Ступінь окислення										
	-3	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7
Ag				Ag	Ag⁺	Ag²⁺					
Au				Au	Au¹⁺	Au³⁺					
Cu				Cu	Cu⁺	Cu²⁺					
Zn				Zn		Zn²⁺					
Cd				Cd		Cd²⁺					
Hg				Hg	Hg₂²⁺	Hg²⁺					
Cr				Cr			Cr³⁺ CrO₂⁻ CrO₃³⁻			Cr₂O₇²⁻ CrO₄²⁻	
Mo				Mo		Mo²⁺	Mo³⁺	Mo⁴⁺ MoO₂ MoO₃²⁻	Mo⁵⁺ MoO³⁺	MoO₃ MoO₄²⁻	
Mn				Mn		Mn²⁺	Mn³⁺	MnO₂		MnO₄²⁻	MnO₄⁻
Fe				Fe		Fe²⁺	Fe³⁺			FeO₄²⁻	
Co				Co		Co²⁺	Co³⁺				
Ni				Ni		Ni²⁺	Ni³⁺				

Таблиця розчинності солей та основ у воді

Аніони	Катіони											
	K ⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ³⁺	Fe ²⁺	Mn ²⁺
OH ⁻	P	P	P	P	P	BP	P	H	H	H	H	H
F ⁻	P	P	P	BP	BP	BP	BP	BP	H	BP	BP	BP
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	BP	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	BP	P	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
S ²⁻	P	P	P	P	P	P	BP	-	-	H	H	H
SO ₃ ²⁻	P	P	P	H	H	H	BP	-	-	-	H	-
SO ₄ ²⁻	P	P	P	H	BP	BP	P	P	P	P	P	P
PO ₄ ³⁻	P	P	P	H	H	H	H	H	BP	H	H	H
CrO ₄ ²⁻	P	P	P	H	BP	P	P	-	-	-	-	H
CO ₃ ²⁻	P	P	P	H	H	H	H	-	-	-	H	H
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NO ₂ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P

Примітка: P - розчинні у воді; BP - важкорозчинні (малорозчинні); H - практично нерозчинні; риска означає, що речовина не існує або розкладається водою

Аніони	Катіони									
	Zn ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Sn ²⁺
OH ⁻	Н	Н	Н	ВР	Н	Н	Н	Н	Н	Н
F ⁻	ВР	Р	Р	Р	-	ВР	ВР	Н	Н	Р
Cl ⁻	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	ВР	-	Р
Br ⁻	Р	Р	Р	Н	Р	Р	Р	ВР	-	Р
I ⁻	Р	Р	Р	Н	Н	Н	Р	ВР	Н	Р
S ²⁻	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
SO ₃ ²⁻	Н	Н	-	Н	-	-	Н	Н	-	-
SO ₄ ²⁻	Р	Р	Р	ВР	-	Р	Р	ВР	Р	Р
PO ₄ ³⁻	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-
CrO ₄ ²⁻	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н
CO ₃ ²⁻	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	Н	-
NO ₃ ⁻	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	Р	-
NO ₂ ⁻	Р	Р	Р	ВР	-	Р	Р	Р	Н	-
CH ₃ COO ⁻	Р	Р	Р	ВР	Р	Р	Р	Р	-	-

ОСНОВНІ СПОСОБИ ВИРАЗУ КОНЦЕНТРАЦІЇ РОЗЧИНІВ ТА ЗВ'ЯЗОК МІЖ НИМИ

Спосіб виразу концентрації		Формула для перерахунку			
Назва та визначення	Позначення та одиниці вимірювання	M	N	T	P
Молярна (молярність) – кількість молів розчиненої речовини в 1 л розчину	C_m , M, моль/л	M	$\frac{N \cdot E}{M_p}$	$\frac{T \cdot 1000}{M_p}$	$\frac{P \cdot 10d}{M_p}$
Нормальна (еквівалентна) – визначається числом моль-еквівалентів (грам-еквівалентів) розчиненої речовини в 1 л розчину	C_n , н., N, г-екв/л	$\frac{M \cdot M_p}{E}$	N	$\frac{T \cdot 1000}{E}$	$\frac{P \cdot 10d}{E}$
Титр – кількість грамів речовини, що містяться в 1 мл розчину	T, г/мл	$\frac{M \cdot M_p}{1000}$	$\frac{N \cdot E}{1000}$	T	$\frac{P \cdot d}{100}$
Процентна – кількість грамів розчиненої речовини в 100 г розчину	P, ω, % (мас.)	$\frac{M \cdot M_p}{10d}$	$\frac{N \cdot E}{10d}$	$\frac{T \cdot 100}{d}$	P
Моляльна – кількість молів розчиненої речовини в 1000 г розчинника	C_{mol} , m, моль/1000 г	$\frac{M \cdot 1000}{1000d - M \cdot M_p}$	$\frac{N \cdot E \cdot 1000}{(1000d - N \cdot E)M_p}$	$\frac{T \cdot 1000 \cdot 1000}{(1000d - M \cdot M_p)M_p}$	$\frac{P \cdot 10d \cdot 1000}{(1000d - M \cdot M_p)M_p}$

Позначення: E – еквівалент сполуки; M_p – молярна маса; d – густина розчину.

ДОДАТОК 8

Густина водних розчинів основ при 18 °С у г/см³

%	KOH	NaOH	NH ₃	%	KOH	NaOH	NH ₃
4	1,033	1,046	0,983	34	1,334	1,374	0,889
6	1,048	1,069	0,973	36	1,358	1,395	0,884
8	1,065	1,092	0,967	38	1,384	1,416	-
10	1,082	1,115	0,960	40	1,411	1,437	-
12	1,100	1,137	0,958	42	1,437	1,458	-
14	1,118	1,159	0,946	44	1,460	1,478	-
16	1,137	1,181	0,939	46	1,485	1,499	-
18	1,156	1,203	0,932	48	1,511	1,519	-
20	1,176	1,225	0,926	50	1,538	1,540	-
22	1,196	1,247	0,919	52	1,564	1,560	-
24	1,217	1,268	0,913	54	1,590	1,580	-
26	1,240	1,289	0,908	56	1,616	1,601	-
28	1,263	1,310	0,903	58	-	1,622	-
30	1,286	1,332	0,898	60	-	1,643	-
32	1,310	1,352	0,893				

ДОДАТОК 8

Густина водних розчинів кислот при 18 °С у г/см³

%	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	%	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl
4	1,027	1,020	1,018	52	1,415	1,322	-
6	1,038	1,031	1,028	54	1,435	1,334	-
8	1,052	1,043	1,038	56	1,456	1,345	-
10	1,066	1,054	1,047	58	1,477	1,356	-
12	1,080	1,066	1,057	60	1,498	1,367	-
14	1,095	1,078	1,068	62	1,520	1,377	-
16	1,109	1,090	1,078	64	1,542	1,387	-
18	1,124	1,103	1,088	66	1,565	1,396	-
20	1,139	1,115	1,098	68	1,587	1,405	-
22	1,155	1,128	1,108	70	1,611	1,413	-
24	1,170	1,140	1,119	72	1,634	1,422	-
26	1,176	1,153	1,129	74	1,657	1,430	-
28	1,202	1,167	1,139	76	1,681	1,438	-
30	1,219	1,180	1,149	78	1,704	1,445	-
32	1,235	1,193	1,159	80	1,727	1,452	-
34	1,252	1,207	1,169	82	1,749	1,459	-
36	1,268	1,221	1,179	84	1,769	1,466	-
38	1,286	1,234	1,189	86	1,787	1,372	-
40	1,303	1,246	1,198	88	1,802	1,477	-
42	1,321	1,259	-	90	1,814	1,483	-
44	1,338	1,272	-	92	1,824	1,487	-
46	1,357	1,285	-	94	1,8312	1,491	-
48	1,376	1,298	-	96	1,8355	1,495	-
50	1,395	1,310	-	98	1,8395	1,501	-
				100	1,8305	1,513	-

Ступінь дисоціації кислот, основ та солей у водних розчинах при 18°С

Назва електроліту	Формула	Ступінь дисоціації, %	
		в 1н. розчині	в 0,1н. розчині
Кислоти			
Борна	H ₃ BO ₃	-	0,01
Сірководнева	H ₂ S	-	0,07
Вугільна	H ₂ CO ₃	-	0,17
Оцтова	CH ₃ COOH	0,4	1,3
Фтористоводнева	HF	7	15
Ортофосфорна	H ₃ PO ₄	-	27
Щавлева	H ₂ C ₂ O ₄	-	50
Сірчиста	H ₂ SO ₃	-	34
Сірчана	H ₂ SO ₄	51	58
Бромистоводнева	HBr	-	90
Йодистоводнева	HI	-	90
Азотна	HNO ₃	82	92
Соляна	HCl	78	91
Основи			
Гідроксид амонію	NH ₄ OH	0,4	1,3
Їдкий калій	KOH	77	88
Їдкий натрій	NaOH	74	84
Гідроксид літію	LiOH	-	63
Гідроксид кальцію	Ca(OH) ₂	-	98
Гідроксид барію	Ba(OH) ₂	69	80
Гідроксид стронцію	Sr(OH) ₂	-	98
Солі			
Сульфат міді	CuSO ₄	-	40
Сульфат натрію	Na ₂ SO ₄	45	65
Сульфат калію	K ₂ SO ₄	53	72
Нітрат срібла	AgNO ₃	58	81
Солі типу K ⁺ A ⁻	KNO ₃ , NaCl, NaBr	52-67	86-99
Солі типу K ₃ ⁺ A ₃ ⁻ або K ³⁺ A ₃ ⁻	K ₃ PO ₄ , AlCl ₃	-	65
Солі типу K ²⁺ A ₂ ⁻ або K ₂ ⁺ A ²⁻	BaCl ₂ , K ₂ SO ₄	-	69-76
Солі типу K ²⁺ A ²⁻	ZnSO ₄ , MgSO ₄	-	43-93

Стандартні електродні потенціали E_{298}^0 деяких окисно-відновних систем у водних розчинах

№ п/п	Електродний процес	E_{298}^0 , В
1	$\frac{1}{2} \text{H}_2 + \bar{e} = \text{H}^-$	-2,23
2	$\text{AlF}_6^{3-} + 3\bar{e} = \text{Al} + 6\text{F}^-$	-2,07
3	$\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{B} + 4\text{OH}^-$	-1,79
4	$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{Si} + 6\text{OH}^-$	-1,73
5	$\text{HPO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{P} + 5\text{OH}^-$	-1,71
6	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} + 2\bar{e} = \text{Fe} + 6\text{CN}^-$	-1,50
7	$2\text{SO}_3^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_4^{2-} + 4\text{OH}^-$	-1,40
8	$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} + 2\bar{e} = \text{Zn} + 4\text{CN}^-$	-1,26
9	$\text{SiF}_6^{2-} + 4\bar{e} = \text{Si} + 6\text{F}^-$	-1,20
10	$\text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^-$	-1,15
11	$\text{HCOO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{HCHO} + 3\text{OH}^-$	-1,14
12	$\text{PO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{HPO}_3^{2-} + 3\text{OH}^-$	-1,05
13	$\text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 2\text{NH}_2\text{OH} + 4\text{OH}^-$	-1,05
14	$[\text{Zn}(\text{OH})_6]^{2-} + 2\bar{e} = \text{HZnO}_2^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,96
15	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	-0,90
16	$\text{P} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{PH}_3 + 3\text{OH}^-$	-0,88
17	$2\text{NO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{OH}^-$	-0,85
18	$[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-} + \bar{e} = [\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$	-0,83
19	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,828
20	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,73
21	$\text{N}_2\text{O}_2^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = 2\text{NH}_2\text{OH} + 6\text{OH}^-$	-0,73
22	$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	-0,71
23	$\text{Fe}_2\text{S}_3 + 2\bar{e} = 2\text{FeS} + \text{S}^{2-}$	-0,67
24	$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{S}^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,61
25	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,59

№ п/п	Электродный процесс	E_{298}^0 , В
26	$\text{NO}_3^- + \text{NO} + \bar{e} = 2\text{NO}_2$	-0,58
27	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	-0,58
28	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,56
29	$\text{O}_2 + \bar{e} = \text{O}_2^-$	-0,56
30	$2\text{NH}_4^+ + 2\bar{e} = 2\text{NH}_3 + \text{H}_2$	-0,55
31	$\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} = \text{P} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,51
32	$\text{S} + 2\bar{e} = \text{S}^{2-}$	-0,508
33	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_3\text{PO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-0,50
34	$\text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{P} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,49
35	$\text{NO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \bar{e} = \text{NO} + 2\text{OH}^-$	-0,46
36	$\text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \bar{e} = \text{ClO}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,45
37	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2 \quad (\text{pH} = 7)$	-0,414
38	$\text{Cr}^{3+} + \bar{e} = \text{Cr}^{2+}$	-0,41
39	$\text{Mn}(\text{OH})_3 + \bar{e} = \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0,40
40	$\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-} + 2\bar{e} = \text{Hg} + 4\text{CN}^-$	-0,37
41	$\text{Hg}_2(\text{CN})_2 + 2\bar{e} = 2\text{Hg} + 2\text{CN}^-$	-0,36
42	$\text{Ag}(\text{CN})_2^- + \bar{e} = \text{Ag} + 2\text{CN}^-$	-0,30
43	$\text{NO}_3^- + 5\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{NH}_2\text{OH} + 7\text{OH}^-$	-0,30
44	$\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_3\text{PO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-0,276
45	$\text{V}^{3+} + \bar{e} = \text{V}^{2+}$	-0,255
46	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$	-0,12
47	$2\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\bar{e} = \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$	-0,09
48	$\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{HO}_2^- + \text{OH}^-$	-0,076
49	$\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 6\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{NH}_3\text{OH}^+$	-0,05
50	$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^-$	-0,05
51	$\text{Ti}^{4+} + \bar{e} = \text{Ti}^{3+}$	-0,04
52	$\text{P} + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{PH}_3$	-0,04
53	$\text{HCOOH} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,01

№ п/п	Электродный процесс	E_{298}^0 , В
54	$2D^+ + 2e^- = D_2$	-0,0034
55	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,0000
56	$NO_3^- + H_2O + 2e^- = NO_2^- + 2OH^-$	0,01
57	$P + 3H^+ + 3e^- = PH_3$	0,06
58	$N_2H_4 + 4H_2O + 2e^- = 2NH_4OH + 2OH^-$	0,10
59	$Mn(OH)_3 + e^- = Mn(OH)_2 + OH^-$	0,10
60	$2NO_2^- + 3H_2O + 4e^- = N_2O + 6OH^-$	0,15
61	$S_4O_6^{2-} + 2e^- = 2S_2O_3^{2-}$	0,17
62	$ClO_4^- + H_2O + 2e^- = ClO_3^- + 2OH^-$	0,17
63	$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- = H_2SO_3 + H_2O$	0,20
64	$S_2O_6^{2-} + 4H^+ + 2e^- = H_3SO_3 + H_2O$	0,20
65	$2SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- = S_2O_6^{2-} + 2H_2O$	0,20
66	$HCHO + 2H^+ + 2e^- = CH_3OH$	0,24
67	$PbO_2 + H_2O + 2e^- = PbO + 2OH^-$	0,248
68	$Pb_3O_4 + H_2O + 2e^- = 3PbO + 2OH^-$	0,25
69	$JO_3 + 3H_2O + 6e^- = J^- + 6OH^-$	0,26
70	$VO^{2+} + 2H^+ + e^- = V^{3+} + H_2O$	0,314
71	$ClO_3^- + H_2O + 2e^- = ClO_2^- + 2OH^-$	0,35
72	$Fe(CN)_6^{3-} + e^- = Fe(CN)_6^{4-}$	0,36
73	$2H_2SO_3 + 2H^+ + 4e^- = 3H_2O + S_2O_3^{2-}$	0,40
74	$O_2^- + H_2O + e^- = OH^- + HO_2^-$	0,40
75	$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	0,401
76	$NH_4OH + 2H_2O + 2e^- = NH_4OH + 2OH^-$	0,42
77	$2Br_2O^- + 2H_2O + 2e^- = 2Br_2 + 4OH^-$	0,45
78	$H_2SO_3 + 4H^+ + 4e^- = S + 3H_2O$	0,45
79	$4H_2SO_3 + 4H^+ + 6e^- = 6H_2O + S_4O_6^{2-}$	0,48
80	$IO^- + H_2O + 2e^- = I^- + 2OH^-$	0,49

№ п/п	Электродный процесс	E_{298}^0 , В
81	$\text{ClO}_4^- + 4\text{H}_2\text{O} + 8\bar{e} = \text{Cl}^- + 8\text{OH}^-$	0,51
82	$2\text{ClO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Cl}_2 + 4\text{OH}^-$	0,52
83	$\text{I}_2 + 2\bar{e} = 2\text{I}^-$	0,534
84	$\text{BrO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{BrO}^- + 4\text{OH}^-$	0,54
85	$\text{MnO}_4^- + \bar{e} = \text{MnO}_4^{2-}$	0,54
86	$\text{HsAsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HsAsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,559
87	$\text{JO}_3^- + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} = \text{JO}^- + 4\text{OH}^-$	0,56
88	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,57
89	$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,58
90	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	0,59
91	$\text{BrO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0,61
92	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} = \text{Cl}^- + 6\text{OH}^-$	0,62
93	$\text{HNO}_2 + 5\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{NH}_3\text{OH}^+ + \text{H}_2\text{O}$	0,62
94	$\text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + \bar{e} = \text{CuBr}$	0,657
95	$\text{HN}_3 + 11\text{H}^+ + 8\bar{e} = 3\text{NH}_4^+$	0,66
96	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	0,66
97	$\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{O}_2$	0,682
98	$\text{H}_3\text{JO}_4^{2-} + 2\bar{e} = \text{JO}^- + 3\text{OH}^-$	0,7
99	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,74
100	$2\text{NH}_2\text{OH} + 2\bar{e} = \text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{OH}^-$	0,74
101	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0,76
102	$\text{Fe}^{3+} + \bar{e} = \text{Fe}^{2+}$	0,771
103	$2\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,80
104	$\text{HNO}_2 + 7\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{NH}_4^+ + 2\text{H}_2\text{O}$	0,86
105	$\text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = 3\text{OH}^-$	0,88
106	$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\bar{e} = 2\text{NO}_2^-$	0,88
107	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,89
108	$\text{FeO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} = \text{FeO}_2^- + 4\text{OH}^-$	0,90

№ п/п	Электродный процесс	E_{298}^0 , В
109	$2\text{Hg}^{2+} + 2\bar{e} = \text{Hg}_2^{2+}$	0,92
110	$\text{NO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0,94
111	$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,96
112	$\text{HIO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{I}^- + \text{H}_2\text{O}$	0,99
113	$\text{HNO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} = \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$	1,00
114	$\text{N}_2\text{O}_4 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,03
115	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Br}^-$	1,0652
116	$\text{N}_2\text{O}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{HNO}_2$	1,07
117	$\text{JO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{J}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,085
118	$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,15
119	$\text{ClO}_2 + \bar{e} = \text{ClO}_2^-$	1,16
120	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,19
121	$\text{JO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\bar{e} = \frac{1}{2}\text{J}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,195
122	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,21
123	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,229
124	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
125	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} = \text{O}_2 + 2\text{OH}^-$	1,24
126	$\text{ClO}_2 + \text{H}^+ + \bar{e} = \text{HClO}_2$	1,275
127	$2\text{HNO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$	1,29
128	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,33
129	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\bar{e} = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	1,33
130	$\text{ClO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7\bar{e} = \frac{1}{2}\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,34
131	$\text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}$	1,35
132	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} = 2\text{Cl}^-$	1,3595
133	$\text{JO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} = \text{J}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	1,40
134	$2\text{NH}_3\text{OH}^+ + 2\bar{e} = \text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,42
135	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} = \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45

№ п/п	Электродный процесс	E_{298}^0 , В
136	$\text{HIO} + \text{H}^+ + \bar{e} = \frac{1}{2} \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,45
137	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,455
138	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\bar{e} = \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,47
139	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,49
140	$\text{Mn}^{3+} + \bar{e} = \text{Mn}^{2+}$	1,51
141	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
142	$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\bar{e} = \frac{1}{2} \text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	1,52
143	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,56
144	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + \bar{e} = \frac{1}{2} \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,59
145	$2\text{NO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	1,59
146	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,63
147	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	1,64
148	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,685
149	$\text{Pb}^{4+} + 2\bar{e} = \text{Pb}^{2+}$	1,69
150	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,695
151	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
152	$\text{Co}^{3+} + \bar{e} = \text{Co}^{2+}$	1,82
153	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\bar{e} = \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,90
154	$\text{NH}_3 + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{NH}_4^+ + \text{H}_2$	1,96
155	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} = 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01
156	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
157	$\text{F}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 4\bar{e} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{F}^-$	2,10
158	$\text{F}_2 + 2\bar{e} = 2\text{F}^-$	2,65
159	$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} = 2\text{HF}$	3,06

Стандартні електродні потенціали металів

Електрод	Рівняння процесу	E^0 , В	Електрод	Рівняння процесу	E^0 , В
Li ⁺ /Li	Li ⁺ + e ⁻ = Li	- 3,02	Al ³⁺ /Al	Al ³⁺ + 3e ⁻ = Al	- 2,34
Rb ⁺ /Rb	Rb ⁺ + e ⁻ = Rb	- 2,99	Mn ²⁺ /Mn	Mn ²⁺ + 2e ⁻ = Mn	- 1,05
K ⁺ /K	K ⁺ + e ⁻ = K	- 2,92	Zn ²⁺ /Zn	Zn ²⁺ + 2e ⁻ = Zn	- 0,76
Ba ²⁺ /Ba	Ba ²⁺ + 2e ⁻ = Ba	- 2,90	Cr ³⁺ /Cr	Cr ³⁺ + 3e ⁻ = Cr	- 0,71
Sr ²⁺ /Sr	Sr ²⁺ + 2e ⁻ = Sr	- 2,89	Fe ²⁺ /Fe	Fe ²⁺ + 2e ⁻ = Fe	- 0,44
Ca ²⁺ /Ca	Ca ²⁺ + 2e ⁻ = Ca	- 2,87	Cd ²⁺ /Cd	Cd ²⁺ + 2e ⁻ = Cd	- 0,40
Mg ²⁺ /Mg	Mg ²⁺ + 2e ⁻ = Mg	- 2,71	Co ²⁺ /Co	Co ²⁺ + 2e ⁻ = Co	- 0,29
Ni ²⁺ /Ni	Ni ²⁺ + 2e ⁻ = Ni	- 0,25	Cu ⁺ /Cu	Cu ⁺ + e ⁻ = Cu	+ 0,52
Sn ²⁺ /Sn	Sn ²⁺ + 2e ⁻ = Sn	- 0,14	Hg ₂ ²⁺ /2Hg	Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ = 2Hg	+ 0,79
Pb ²⁺ /Pb	Pb ²⁺ + 2e ⁻ = Pb	- 0,13	Ag ⁺ /Ag	Ag ⁺ + e ⁻ = Ag	+ 0,80
H ⁺ /1/2H ₂	H ⁺ + e ⁻ = 1/2H ₂	± 0,00	Pd ²⁺ /Pd	Pd ²⁺ + 2e ⁻ = Pd	+ 0,83
Sb ³⁺ /Sb	Sb ³⁺ + 3e ⁻ = Sb	+ 0,20	Hg ²⁺ /Hg	Hg ²⁺ + 2e ⁻ = Hg	+ 0,86
Bi ³⁺ /Bi	Bi ³⁺ + 3e ⁻ = Bi	+ 0,23	Pt ²⁺ /Pt	Pt ²⁺ + 2e ⁻ = Pt	+ 1,20
Cu ²⁺ /Cu	Cu ²⁺ + 2e ⁻ = Cu	+ 0,34	Au ³⁺ /Au	Au ³⁺ + 3e ⁻ = Au	+ 1,42

Електрохімічний ряд напруг металів

Li, Rb, K, Ba, Sr, Ca, Mg, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb,

H, Sb, Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au



← посилення відновних властивостей

Рекомендована література для самопідготовки

1. В.А.Копілевич, О.І. Карнаухов, Д.І.Мельничук, М.С. Слободяник, С.І. Скляр, К.О.Чеботько, Загальна та неорганічна хімія. – К.: "Фенікс", 2003. – 752 с.
2. В.В. Григор'єва, В.М. Самійленко, А.М. Сич. Загальна хімія – К.: Вища школа, 1991. – 432с.
3. Копілевич В.А. Загальна хімія: Вибрані розділи курсу для навчання за напрямом «Біотехнологія». – К.: НУБіП, 2015. – 276 с.
4. Загальна хімія / О.І. Карнаухов, В.А. Копілевич, Д.О. Мельничук, М.С. Слободяник, С.І. Скляр, В.Є. Косматий, К.О. Чеботько. – К.: Фенікс, 2005. – 840 с.

Інформаційні ресурси

1. Основи електрохімії /О.В. Кислова, І.С. Макєєва - *режим доступу:* https://er.knutd.edu.ua/bitstream/123456789/9401/3/Kislova_Makeeva_NP.pdf
2. Методичні рекомендації «Хімічні джерела струму» / О.Ю. Свєткіна, С.М. Лисецька – *режим доступу :* <https://core.ac.uk/download/pdf/48405698.pdf>

ЗМІСТ

	Стор.
Завдання курсу «Електрохімія»	3
Загальні методичні вказівки.....	4
Методичні вказівки до лабораторних робіт «Загальні правила роботи в хімічній лабораторії. Техніка лабораторних робіт. Зріз знань з хімії».	9
Тема лабораторної роботи 1. Вивчення хімічних властивостей різних класів хімічних сполук.....	14
Тема лабораторної роботи 2. Періодичність зміни будови та властивостей елементів та їх сполук	41
Тема лабораторної роботи 3. Електронна будова атома. Правила складання електронних формул елементів, визначення їх можливої валентності та ступенів окислення.	49
Тема лабораторної роботи 4. Якісна оцінка типів хімічного зв'язку та будова речовин, молекул кислот, основ, солей, оксидів.....	59
Тема лабораторної роботи 5.1 і 5.2 Розчини та їх характеристика. Вивчення процесу дисоціації і правил складання рівнянь у розчинах електролітів.....	69
Тема лабораторної роботи 6.1 і 6.2 Вивчення правил складання рівнянь реакцій гідролізу та визначення рН.....	89
Тема лабораторної роботи 7.1 і 7.2 Вивчення типів окисно-відновних процесів і правил складання рівнянь окисно-відновних реакцій.	101
Тема лабораторної роботи 8.1 і 8.2 Вивчення окислювально-відновних реакцій за участю електричного струму. Вивчення окисно-відновних гальванічних систем.	117
Тема лабораторної роботи 9.1 і 9.2 Вивчення правила складання формул координаційних сполук, рівнянь з їх участю та вивчення властивостей.....	131
Тема лабораторної роботи 10.1 і 10.2 Вивчення електрохімічних властивостей s-катіонів Li, Na, K, Ca, Sr, Ba	137
Тема лабораторної роботи 11. Вивчення електрохімічних властивостей p-катіонів Al, Pb	153
Тема лабораторної роботи 12.1 і 12.2 Вивчення електрохімічних властивостей d-катіонів Cu, Ag, Zn, Cd, Mn, Fe	165
Тема лабораторної роботи 12.3 Вивчення корозії металів і сплавів	218
Додатки.....	220
Рекомендована література для самопідготовки.....	236
Зміст.....	237