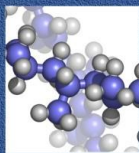


ХІМІЯ

І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СИРОВИНИ ТА МАТЕРІАЛІВ



- **ОСНОВИ АНАЛІТИЧНОЇ ХІМІЇ**
- *Модуль 1.* Загальна хімія
- *Модуль 2.* Хімія елементів
- *Модуль 3.* Кількісний аналіз
- **ОРГАНІЧНА ХІМІЯ**
- *Модуль 1.* Вуглеводні
- *Модуль 2.* Оксигенвмісні сполуки
- *Модуль 3.* Аліфатичні сполуки зі змішаними функціями. Аміни. Гетероцикли
- **ФІЗИКО-ХІМІЧНІ МЕТОДИ АНАЛІЗУ. ФІЗИЧНА ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ**
- *Модуль 1.* Предмет фізичної хімії. Фізико-хімічні методи аналізу
- *Модуль 2.* Предмет колоїдної хімії. Поверхневі явища та адсорбція
- *Модуль 3.* Колоїдні розчини. Розчини високомолекулярних сполук. Мікрогетерогенні системи. Гелі та драглі

Висвітлено найважливіші питання курсу загальної, аналітичної, органічної, фізичної та колоїдної хімії, а також хімічні і фізико-хімічні методи дослідження. При підготовці посібника враховано вимоги кредитно-модульної системи організації навчального процесу. Високий науковий рівень видання вдало поєднується із законічною і доступною формою подання матеріалу. Наведений теоретичний матеріал допоможе студентам сформулювати необхідні навички дослідження хімічних і фізико-хімічних властивостей дисперсних систем, високомолекулярних сполук, товарів, проведення експертизи та контролю якості продуктів. Розраховано на студентів, які навчаються за спеціальностями "Товарознавство і торгівельне підприємство", "Товарознавство та експертиза в митній справі", а також на викладачів ВНЗ.



ЗНАННЯ

ХІМІЯ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ
СИРОВИНИ ТА МАТЕРІАЛІВ

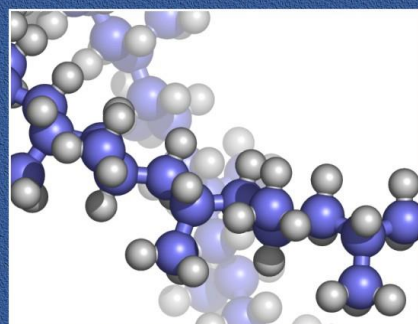


О.Д. ІВАЩЕНКО, Ю.Б. НІКОЗЯТЬ,
В.І. ДМИТРЕНКО, М.А. КУДРИК,
К.П. СТЕБЛІНА

ХІМІЯ

І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ СИРОВИНИ ТА МАТЕРІАЛІВ

Навчальний посібник



ЗНАННЯ

ВСТУП

Завдання курсу "Хімія і методи дослідження сировини і матеріалів" полягає у розвитку професійного мислення студентів, забезпечення свідомого розуміння закономірностей хімічних та фізико-хімічних процесів у товарознавчих об'єктах, застосуванні фізико-хімічних характеристик для розв'язування практичних завдань товарознавчої та експертної оцінки якості товарів. Для цього студент повинен мати чітке сучасне уявлення про будову неорганічних і органічних сполук, опанувати методику їх ідентифікації, методику роботи на сучасних приладах, чітко знати практичне застосування методів.

Курс дисципліни "Хімія і методи дослідження сировини і матеріалів" складається з трьох розділів: розділ I "Загальні основи аналітичної хімії", розділ II "Органічна хімія", розділ III "Фізична та колоїдна хімія та фізико-хімічні методи дослідження".

Вивчення аналітичної хімії необхідно будувати у тісному зв'язку з неорганічною хімією, будь-яку речовину представляти як систему; реакційну здатність речовини розглядати як наслідок будови її і ґрунтувати на фундаментальних закономірностях будь-яких процесів у природі. Вивчення аналітичної хімії базується на вченні про будову атома і речовини, напрямок хімічних процесів, на загальній та неорганічній хімії, які теоретично

обґрунтовують методи і прийоми хімічного аналізу. У зв'язку з цим, приступаючи до вивчення курсу аналітичної хімії, необхідно повторити такі теми із загальної та неорганічної хімії: «Атомно-молекулярне вчення», «Вчення про напрямок хімічних процесів», «Сучасне вчення про будову речовини: «Будова атома, хімічний зв'язок, вчення про періодичну зміну властивостей хімічних елементів та їх сполук», «Класифікація та номенклатура неорганічних сполук», «Водні розчини», «Теорія електролітичної дисоціації», «Координаційні сполуки», «Окисно-відновні процеси».

Другий розділ дисципліни "Хімія і методи дослідження сировини і матеріалів", спрямований на вивчення основ органічної хімії. Всебічна ґрунтовна оцінка якості й керовані шляхи зберігання переважної більшості непродовольчих (гума, шкіра, миючі засоби, пластмаси, барвники, парфуми тощо) і продовольчих товарів неможливі без знань властивостей речовин, з яких вони складаються. Мова йде про великі класи насичених, ненасичених і ароматичних вуглеводнів, про складні системи жирів, вуглеводів, білків, що й вивчає органічна хімія.

Органічна хімія є основою спеціальних дисциплін по товарознавству та експертизі продовольчих і непродовольчих товарів. При вивченні курсу "Хімія і методи дослідження сировини та матеріалів" (розділ II), формується чітке уявлення про сучасну будову органічних молекул, можливі перетворення між молекулами органічних речовин, закономірність взаємного впливу молекул. Ці знання значно допоможуть в успішному оволодінні матеріалом спеціальних дисциплін, допоможуть у майбутній комерційній діяльності, в роботі товарознавця та експерта.

Викладення матеріалу з органічної хімії базується на класифікації сполук за функціональними групами і починається зі з'ясування, розуміння та усвідомлення загальних понять цього предмету, поступово переходячи до конкретних представників того чи іншого класу органічних сполук. Оскільки засвоєння основ знань з органічної хімії контролюється виконанням чотирьох модулів, викладений теоретичний матеріал також поданий у чотирьох частинах.

Всі класи органічних речовин розглянуті за єдиною схемою:

Поняття про клас сполук, що вивчаються, їх ізомерія, номенклатура.

Природні джерела та методи добування.

Характерні фізичні та хімічні властивості сполук даного класу.

Основні представники та їх застосування.

Третій розділ дисципліни "Хімія і методи дослідження сировини та матеріалів" присвячений вивченню фізичної і колоїдної хімії та фізико-хімічним методам дослідження.

В підготовці спеціалістів товарознавчо-комерційного напрямку цей курс має пріоритетне значення. Достатньо вказати на те, що виробництво багатьох видів продовольчих та непродовольчих товарів засновано на використанні фізико-хімічних методів і колоїдно-хімічних процесів. Закони фізичної хімії лежать в основі багатьох технологічних процесів отримання

неорганічних речовин, зокрема, металів, сплавів, пластичних мас, хімічних волокон, харчових продуктів. Тому розвиток, досягнення фізичної хімії диктується, насамперед, необхідністю створення нових технологій виробництва. На методах фізичної хімії базується кількісне визначення білків, вітамінів, жирів, вуглеводів, кислотності, вологості тощо.

У цьому розділі згідно навчальної програми курсу розглядається будова речовини, хімічна кінетика, хімічна рівновага, закономірності розведених розчинів неелектролітів, електролітів.

Розділ «Колоїдна хімія» присвячений вивченню дисперсних систем, їх властивостей, електрокінетичним, оптичним явищам, які відбуваються в них. Розглядаються теоретичні засади адсорбції, що лежать в основі хроматографічних методів аналізу, фізико-хімія високомолекулярних сполук і їх розчинів.

Посібник відповідає новим вимогам з урахуванням кредитно-модульної системи навчання. Посібник ілюстрований показовими малюнками, містить приклади застосування теоретичних положень. Крім теоретичного матеріалу у посібнику наведені питання для самопідготовки. Накопичення знань з курсу констатується модулями. Курс "Хімія і методи дослідження сировини та матеріалів" є основою для багатьох спеціальних дисциплін: «Матеріалознавство та основи технології виробництва споживчих товарів», «Товарознавство непродовольчих товарів», «Товарознавство продовольчих товарів», «Експертиза непродовольчих товарів», «Експертиза наркотичних, отруйно-небезпечних речовин, зброї та вибухових речовин».

РОЗДІЛ І

МОДУЛЬ І ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

ТЕМА 1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ХІМІЇ

Хімія вивчає властивості, склад, будову і перетворення речовин. У процесі хімічних перетворень змінюється якісний і кількісний склад речовини. Аналітична хімія – це розділ хімічної науки, що розробляє на основі фундаментальних законів хімії та фізики методи, прийоми якісного і кількісного аналізу атомного, молекулярного і фазового стану речовини.

Основою всієї хімічної науки є атомно-молекулярне вчення, закони хімії та теорія хімічної будови.

У 1741 році в одній зі своїх перших наукових праць – «Елементи математичної хімії» – М.В. Ломоносов сформулював найважливіші положення теорії будови речовини. Основні положення цієї теорії такі:

1. Усі речовини складаються з «корпускул» (так М.В. Ломоносов назвав молекули).

2. Молекули складаються з «елементів» (так М.В. Ломоносов назвав атоми).

3. Молекули і атоми перебувають у безперервному русі. Тепловий стан тіла є результатом руху його частинок, який зумовлює всі зміни речовини.

4. Молекули простих речовин складаються з атомів одного виду, молекули складних речовин – із різних атомів.

Молекула – це найменша частинка речовини, що має її хімічні властивості. Хімічні властивості молекули визначаються її складом та хімічною будовою. До складу молекули може входити різна кількість атомів. Так, молекули інертних газів одноатомні, молекули Гідрогену, Нітрогену – двохатомні, води – трьохатомні і т.д.

Молекули найскладніших речовин – вищих білків, нуклеїнових кислот побудовані із сотень тисяч атомів. Тому *атом* – це найменша частинка хімічного елемента, що входить до складу молекули простих і складних речовин.

Важливою характеристикою атомів і молекул є їх маси. Абсолютні маси атомів і молекул надзвичайно – малі величини. Англійський учений Дж. Дальтон запропонував поняття відносної одиниці атомної маси, що дорівнює масі найменшого атома – Гідрогену. Воднева одиниця на практиці виявилася незручною для користування, і її з часом замінили на кисневу, а потім – вуглецеву. Нині за одиницю атомної маси взято 1/12 маси атома Карбону – 12. Отже, *відносна атомна маса* – це відношення маси атома певного елемента до 1/12 маси атома Карбону $^{12}_6\text{C}$. Відносна атомна маса позначається (A_r) і є безрозмірною величиною. Якщо елемент складається з одного ізотопу, то A_r чисельно збігається з масою атома (m_A), вираженою в

атомних одиницях маси. Наприклад: $A_r(F)=18,998$; $m_A(F)=18,998$ а.о.м. Природний хлор складається і ізотопів ^{35}Cl (75,35 %) та ^{37}Cl (24,47 %), маси атомів яких відповідно становлять 34,964 та 36,961 а.о.м. Атомна маса хлору дорівнює: $34,964 \cdot 0,7535 + 36,961 \cdot 0,24447 = 35,453$.

Відносна молекулярна маса (M_r) – це відношення маси молекули до $1/12$ маси ізотопу Карбону $^{12}_6\text{C}$. Вона чисельно дорівнює масі молекули речовини, вираженій в а.о.м.

Практично молекулярну масу знаходять як суму добутків атомних мас елементів, що входять до складу молекули, на кількість атомів у молекулі цієї речовини.

Наприклад: $M_r(\text{H}_3\text{PO}_4) = 3 A_r(\text{H}) + A_r(\text{P}) + 4 A_r(\text{O}) = 3 \cdot 1 + 31 + 4 \cdot 16 = 98$.

У хімічних розрахунках незручно користуватися дуже малими частинками – атомами, молекулами, йонами. Тому в міжнародній системі СІ за одиницю кількості речовини прийнято моль. *Моль* – сукупність такого числа структурних одиниць, яка чисельно дорівнює кількості атомів у 12 грамах ізотопу Карбону $^{12}_6\text{C}$. Маса 1 моль структурних одиниць називається *молярною масою* – $M(x)$. Молярну масу можна розрахувати, якщо масу речовини $m(x)$ розділити на кількість речовини $n(x)$ у взятій наважці:

$$M(x) = \frac{m(x)}{n(x)}, \text{ г/моль.}$$

Скориставшись цією формулою, можна знайти кількість речовини:

$$n(x) = \frac{m(x)}{M(x)}.$$

Знаючи кількість речовини (кількість моль), визначають число структурних одиниць цієї речовини:

$$N = n(x) \cdot N_A,$$

де N_A – стала Авогадро.

Масу одного атома чи однієї молекули в грамах $m(x)$ знаходять як частку від ділення молекулярної маси на сталу Авогадро:

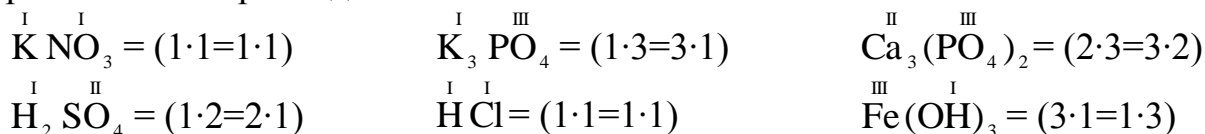
$$m(x) = \frac{M(x)}{N_A}.$$

Усі ці співвідношення застосовують у хімічних розрахунках.

Для позначення складу молекул простих і складних речовин користуються хімічними формулами. Всі молекули певної речовини однакові, тому хімічна формула вказує на склад не тільки молекули, а й всієї хімічної сполуки. Хімічна формула є скороченим записом хімічної речовини за допомогою хімічних знаків та індексів. Вона показує, із яких елементів складається ця речовина і скільки атомів кожного елемента входить до складу її молекули.

Хімічна формула дозволяє розрахувати молекулярну масу речовини, а також вагові та відсоткові співвідношення елементів, що входять до її складу.

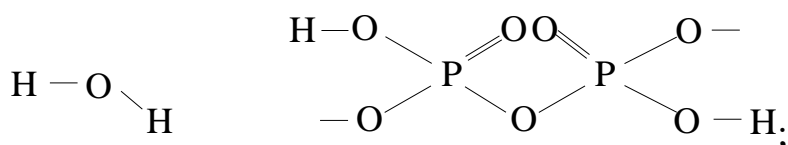
Формулу речовини визначають відповідно до правила: добуток валентності на число катіонів (сумарне число валентностей) дорівнює добутку валентності на число аніонів, що входять до складу молекули речовини. Наприклад:



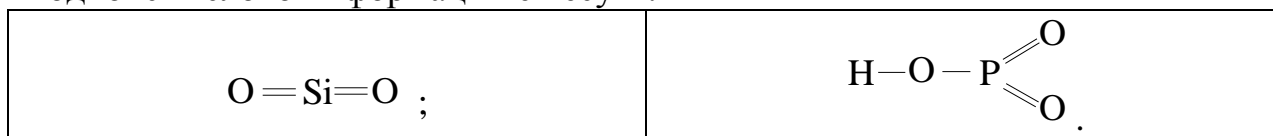
Розрізняють формули:

- емпіричні – вказують на якісний та кількісний склад сполук: H_2O , H_2SO_4 , SiO_2 ;

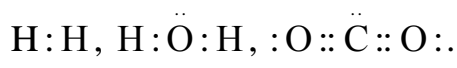
- структурні – відображають взаємозв'язок атомів у молекулі, допомагають визначити число хімічних зв'язків у сполуках молекулярної будови:



- графічні (або формули валентності) – дозволяють визначити число валентних зв'язків у атомів при умовно-графічному зображенні сполук, але жодної смислової інформації не несуть:



- електронні – розкривають електронну будову атомів і молекул:



Вираження реакцій за допомогою хімічних формул називається хімічними рівняннями. Хімічні рівняння вказують, які речовини вступають у хімічну взаємодію і які речовини утворюються внаслідок цієї реакції.

Рівняння складаються на основі закону збереження маси і вказують на кількісне співвідношення речовин, що беруть участь у хімічній реакції. Існує кілька принципів класифікації хімічних реакцій. За ознакою зміни числа вихідних і кінцевих речовин реакції поділяють на такі типи: сполучення, розкладу, заміщення, обміну.

Реакції, внаслідок яких з двох або кількох речовин утворюється одна нова речовина, називаються реакціями *сполучення*.

Реакції, внаслідок яких з однієї речовини утворюються кілька нових речовин, називаються реакціями *розкладу*.

Реакції між простими і складними речовинами, внаслідок яких атоми простої речовини заміщують атоми одного з елементів складної речовини називаються реакціями *заміщення*.

Реакції, під час яких молекули двох речовин обмінюються своїми складовими частинами, утворюючи молекули двох нових сполук, називають реакціями *обміну*.

Наприклад:

Тип реакції	Схема реакції	Приклади
Сполучення	$A + B = AB$	$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$ $HCl + NH_3 \rightarrow NH_4Cl$
Розкладу	$AB = A + B$	$2KClO_3 = 2KCl + 3O_2 \uparrow$
Заміщення	$HA + M = MA + H$	$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2 \uparrow$ $CuSO_4 + Fe \rightarrow FeSO_4 + Cu$
Обміну	$MA + KB = MB + KA$	$Fe_2O_3 + 6HNO_3 \rightarrow 2Fe(NO_3)_3 + 3H_2O$ $AgNO_3 + KBr \rightarrow KNO_3 + AgBr \downarrow$

Перебіг реакцій супроводиться розривом одних хімічних зв'язків і виникненням інших. Тепловий ефект реакцій визначається різницею енергій утворення нових зв'язків і енергією, що втрачається на розрив попередніх. Теплову енергію виділену під час утворення 1 моля речовини з простих речовин, називають *ентальпією* і позначають літерою *H*.

Реакції, що відбуваються з виділенням теплоти, називаються екзотермічними ($\Delta H < 0$).

Реакції, що відбуваються з поглинанням теплоти, називаються ендотермічними ($\Delta H > 0$).

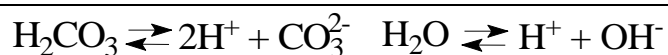
Хімічні рівняння, в яких вказано теплові ефекти реакцій, називають термохімічними. Наприклад:

Тип реакції	Приклади реакцій і форма їх запису
Екзотермічна	$SO_3 + H_2O = H_2SO_4 + Q$ (89 кДж) $SO_3 + H_2O = H_2SO_4; \Delta H = -89$ кДж
Ендотермічна	$CaCO_3 = CaO + CO_2 - Q$ (177 кДж) $CaCO_3 = CaO + CO_2; \Delta H = 177$ кДж

Розрізняють необоротні і оборотні реакції. Необоротні проходять до кінця, доки не витрачається хоча б одна з вихідних речовин. Оборотні протікають у двох взаємо протилежних напрямках. Під час таких реакцій одна з реагуючих речовин не витрачається повністю.

Наприклад:

Тип реакції	Приклади реакцій
Необоротні	- з утворенням осаду: $NaCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl \downarrow + NaNO_3$; - з виділенням газу: $CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$; - з утворенням слабкого електроліту: $2HNO_3 + Ca(OH)_2 = Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$
Оборотні	- молекулярні: $H_2CO_3 \rightleftharpoons H_2O + CO_2$ $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$; - йонні:



За зовнішнім ефектом визначається реакції: осадження, кольорові, мікрокристалоскопічні, з виділенням газу.

Хімічне перетворення досліджуваної речовини при дії аналітичного реагенту з утворенням продуктів, що мають помітні аналітичні ознаки (зовнішній ефект), називається *аналітичною реакцією*. Аналітичні реакції та аналітичні реагенти в якісному аналізі поділяють на специфічні, селективні та групові. *Специфічні* реагенти і реакції дозволяють виявити певний йон чи певну речовину в присутності інших йонів чи речовин. Таких реакцій та реагентів відомо мало. *Селективні* реагенти та реакції дають можливість виявити кілька речовин або йонів. Їх існує значно більше, ніж специфічних. *Групові* реагенти та реакції дозволяють виявити йони певної аналітичної групи. Вони повинні відповідати таким вимогам: кількісно осаджувати, одержаний осад, легко розчинятися в кислотах, надлишок відповідного реактиву має не заважати виявляти йони, що залишилися у розчині.

Аналітичні реакції повинні відповідати певним вимогам: проходити швидко, стехіометрично, бути стійкими до дії зовнішніх чинників, супроводжуватись зовнішнім ефектом, відзначатися специфічністю, вибірковістю або селективністю, чутливістю.

Чутливість аналітичної реакції – це найменша маса речовини або йона, що може бути відкрита певним реактивом. На чутливість реакції впливають такі фактори: достатня концентрація розчинів реактиву і аналізованої речовини; рН середовища; температура; об'єм аліквоти, взятої для аналізу; послідовність додавання реактивів; методика виконання реакцій і спостереження результатів реакцій; наявність домішок.

ТЕМА 2. ОСНОВНІ ЗАКОНИ ХІМІЇ

Закон збереження маси. Російський учений М.Д. Ломоносов, а згодом французький учений А. Лавуазьє встановили, що сума мас речовин, які вступили в реакцію, дорівнює сумі мас речовин, які утворилися внаслідок реакції. Цей закон зумовлений тим, що в хімічних реакціях руйнуються хімічні зв'язки у вихідних речовинах, атоми перегруповуються, в продуктах реакції виникають нові зв'язки. Атоми при цьому не змінюються і не виникають нові. Вони входять до складу продуктів реакції в такій самій кількості, в якій містяться у вихідних речовинах. Складаючи рівняння реакцій, слід добирати стехіометричні коефіцієнти так, щоб число атомів відповідних елементів у вихідних речовинах і продуктах реакції було однаковим.

Закон сталості складу. Закон був сформульований французьким ученим Ж.-Л. Прустом на основі даних хімічного аналізу речовин і формулюється так: будь-яка чиста речовина, незалежно від способу її отримання, має сталий якісний і кількісний склад. Цей закон можна пояснити тим, що до складу певної конкретної сполуки входять тільки атоми певних

елементів, і сполучаються вони в цілком певних співвідношеннях, які залежать від їхньої валентності.

Валентність – це здатність атомів одного хімічного елемента приєднувати певну кількість атомів іншого хімічного елемента. Чисельно валентність можна визначити за кількістю одновалентних атомів, які може приєднати або замінити атом цього елемента.

Закон еквівалентів. Англійський учений Дж. Дальтон увів поняття про еквівалентні маси і сформулював закон еквівалентів: маси елементів співвідносяться між собою, як їхні еквівалентні маси:

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{E_A}{E_B},$$

де m_A і m_B – маси реагуючих речовин, E_A і E_B – еквівалентні маси.

Еквівалент – це частина атома, що припадає на одиницю валентності:

$$E = \frac{Ar}{\text{валентність}}.$$

Один еквівалент певного елемента реагує без залишку з одним еквівалентом іншого елемента.

Молекулярна маса еквівалента – це маса речовини у грамах, що чисельно дорівнює еквівалентній масі.

Еквівалент складної сполуки – це частина її молекули, що відповідає одному еквіваленту Гідрогену в хімічній реакції. Еквівалентну масу складної сполуки можна визначити як відношення молекулярної маси до числа еквівалентності Z :

$$E = \frac{Mr}{Z},$$

де Z відповідає кількості одиниць валентності, що зв'язують основні складові молекули.

Еквівалентність оксиду – це подвоєне число атомів Оксигену. Наприклад, для Na_2O $Z=1 \cdot 2=2$, для Al_2O_3 $Z=3 \cdot 2=6$, для CO_2 $Z=2 \cdot 2=4$.

Для кислоти еквівалентність відповідає її основності. Наприклад, для HNO_3 $Z=1$, для H_2SO_4 $Z=2$, для H_3PO_4 $Z=3$.

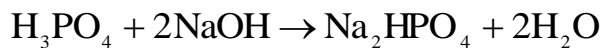
Еквівалентність основ (гідроксидів) визначається їх кислотністю або числом груп OH . Наприклад, для NaOH $Z=1$, для Ca(OH)_2 $Z=2$, для Al(OH)_3 $Z=3$.

Для солей еквівалентність дорівнює добутку числа атомів металу на його валентність. Наприклад, для CaCl_2 $Z=2 \cdot 1=2$, для FeCl_3 $Z=3 \cdot 1=3$, для $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ $Z=3 \cdot 2=6$, для KCl $Z=1 \cdot 1=1$.

У рівняннях реакцій Z речовини залежить від типу реакції, в якій бере участь ця речовина. Наприклад, $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

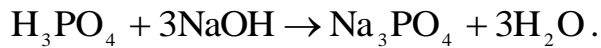
У зазначеній реакції одному молу NaOH відповідає 1 моль кислоти, а тому для кислоти Z дорівнюватиме 1:

$$E(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{Mr}{1}.$$



В цій реакції 2 молям NaOH відповідає 2 моля кислоти і для кислоти Z дорівнюватиме 2.

$$E(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{Mr}{2}.$$



У цій реакції 3 молям NaOH відповідає 3 молі H_3PO_4 , а тому Z для H_3PO_4 дорівнюватиме 3.

$$E(\text{H}_3\text{PO}_4) = \frac{Mr}{3}.$$

В окисно-відновних реакціях частинкою еквівалентною атому Гідрогену є електрон. Тому Z у цих реакціях дорівнює кількості електронів, приєднаних або відданих атомами чи йонами певного елемента в даній реакції.

Еквіваленти і еквівалентні маси складних речовин найчастіше використовують в аналітичній хімії

Закон кратних співвідношень. Із законами сталості складу та еквівалентів тісно пов'язаний закон кратних співвідношень: якщо два елементи утворюють між собою кілька сполук, то маса одного з елементів у цих сполуках, що припадає на одну й ту саму масу іншого елемента, відносяться між собою як невеликі цілі числа. Наприклад: Карбон з Оксигеном утворює дві сполуки наступного складу: чадний газ CO – 3 в.ч. Карбону і 4 в.ч. Оксигену; вуглекислий газ CO₂ – 3 в.ч. Карбону і 8 в.ч. Оксигену. Кількість вагових частин Оксигену, що припадають в цих сполуках на одну й ту ж вагову кількість Карбону відносяться між собою як 4:8 або 1:2. З цього закону можна зробити висновок, що склад сполук змінюється стрибкоподібно.

Закон Авогадро. Італійський учений А. Авогадро висунув гіпотезу, яка з часом увійшла в хімію як закон Авогадро: в однакових об'ємах різних газів за однакових умов (температура, тиск) міститься однакова кількість молекул ($6,023 \cdot 10^{23}$).

Із закону Авогадро випливає важливий наслідок: за однакових умов (температура, тиск) 1 моль будь-якого газу займає однаковий об'єм. Він називається молярним об'ємом газу і дорівнює 22,4 л. Молярний об'єм газу – це відношення об'єму речовини до кількості цієї речовини:

$$V_m = \frac{V}{n},$$

де V_m – молярний об'єм газу, м³/моль або л/моль; V – об'єм речовини, л; n – кількість речовини, моль.

Відношення маси певного об'єму одного газу до маси такого самого об'єму іншого газу (взятих за однакових умов) називається відносною густиною першого газу щодо другого і позначається літерою D :

$$D = \frac{m_1}{m_2} \text{ або } D = \frac{M_1}{M_2},$$

де m_1 і m_2 – маса певного об'єму першого та другого газів; M_1 і M_2 – молярні маси відповідно першого та другого газів.

Густина газу D вказує, у скільки разів один газ важче другого.

Молярна маса газоподібних речовин дорівнює її подвійній густині за воднем $M_{\text{газу}} = 2D_{\text{H}_2}$, де D_{H_2} – густина газу за воднем.

Якщо відома густина газу за повітрям, середня молекулярна маса якого дорівнює 29, то молекулярна маса газу $M = 29 \cdot D_{\text{пов.}}$.

ТЕМА 3. БУДОВА АТОМА. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН І ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА

1. Будова атома

Найбільших успіхів у вивченні будови атома досяг англійський учений Е. Резерфорд. На основі експерименту він довів, що позитивний заряд у атомі не розподілений рівномірно, а сконцентрований у його центрі в дуже невеликому об'ємі, який він назвав ядром. Отже, *атом* – це електронейтральна частинка, яка складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів, що рухаються навколо нього. Маса ядра становить близько 99,97 % від маси атома.

Ядро атома складається з протонів і нейтронів, які мають приблизно однакові маси – близько 1 атомної одиниці маси (а.о.м.), що дорівнює 1/12 маси атома Карбону. Разом ці дві частинки, що входять до складу ядра, називають *нуклонами*. Суму нейтронів і протонів ($p+n$) називають *нуклонним числом* атома. Воно приблизно дорівнює масі ядра атома, тому його також називають масовим числом. Головною характеристикою елемента є позитивний заряд ядра, а не атомна маса.

Протони – частинки з позитивним зарядом. Їхня кількість визначається порядковим номером елемента в періодичній системі Д.І. Менделєєва.

Нейтрони – частинки з нейтральним зарядом. Їхня кількість визначається різницею між атомною масою і порядковим номером:

$$A = Z + N,$$

де A – атомна маса; Z – порядковий номер; N – число нейтронів.

Протони і нейтрони в ядрі утримуються силами, які називаються ядерними.

Кожний елемент характеризується масовим числом (подається ліворуч від хімічного символу) і порядковим номером. Наприклад, $^{16}_8\text{O}$, $^{31}_{15}\text{P}$, $^{23}_{11}\text{Na}$, $^{40}_{19}\text{K}$.

Різновиди атомів одного елемента, що мають однакові заряди ядер, але різні масові числа, називаються *ізотопами*. Ізотопи відрізняються між собою кількістю нейтронів у ядрі. Наприклад, ізотопи Оксигену $^{16}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{18}_8\text{O}$.

Атомна маса елемента дорівнює середньому значенню всіх його природних ізотопів.

Ізобари – атоми з різним числом протонів Z і нейтронів N , але з однаковим числом нуклонів A (протонів і нейтронів). Наприклад, $^{40}_{39}\text{K}$, $^{40}_{28}\text{Ar}$, $^{40}_{20}\text{Ca}$.

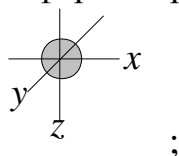
Ізотони – атоми з однаковим числом нейтронів N . Наприклад, $^{14}_6\text{C}$, $^{15}_7\text{N}$, $^{16}_8\text{O}$ (для всіх атомів $N=8$).

Будова електронних оболонок атомів

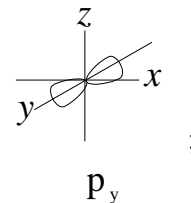
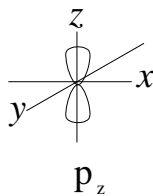
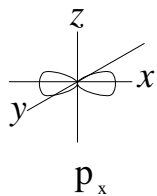
Електрони – негативно заряджені елементарні частинки, що рухаються навколо ядра і зумовлюють розміри атома та його хімічні властивості. Заряд електрона за абсолютною величиною такий самий, як і протона, але протилежний за знаком. Електрон як мікрочастинка виявляє корпускулярно-хвильовий дуалізм. В атомі він не має траєкторії руху, швидко рухається у просторі навколо ядра, тому квантова механіка розглядає ймовірність перебування електрона у просторі навколо ядра.

Простір навколо ядра, в якому перебування електрона найбільш імовірне, називається *орбітальною*.

Електронні орбіталі характеризуються певною формою, розмірами та орієнтацією у просторі. Розрізняють s -, p -, d -, f -орбіталі. S -орбіталь має форму сфери й орієнтована в усіх напрямках однаково:



p -орбіталь – гантелеподібна (має форму просторової вісімки) і може бути орієнтована у просторі вздовж кожної з трьох координатних осей (три взаємно перпендикулярні орієнтації p_x , p_y та p_z):



d -орбіталі мають більш складну форму і п'ять різних орієнтацій у просторі; для f -орбіталей відомо сім орієнтацій.

Електрон має свій власний магнітний момент (спін), вектор якого може орієнтуватися двома різними способами відносно вектора магнітного поля – за полем і проти поля, тобто в одній і тій самій орбіталі можуть одночасно знаходитися два електрони з однаковою енергією, але протилежними спінами. Такі електрони називаються *спареними*.

Електрони розміщуються навколо ядра шарами, які називаються енергетичними рівнями. Найменша енергія в електронів найближчого до ядра (першого) рівня, найбільша – в електронів зовнішнього (найбільш віддаленого рівня).

Енергетичні рівні «n» нумерують, починаючи від ядра 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7. Іноді їх позначають літерами: K, L, M, N, O, P, Q. Ціле число n, яке означає номер енергетичного рівня, називається головним квантовим числом.

Число енергетичних рівнів у атомі дорівнює номеру періоду:

1^{-й} період – один енергетичний рівень;

2^{-й} період – два енергетичні рівні;

3^{-й} період – три енергетичні рівні і т.д.

Найбільше число електронів на кожному енергетичному рівні дорівнює $N = 2n^2$, де N – число електронів, n – головне квантове число.

Енергетичний рівень	Максимальна кількість електронів
n = 1	2
n = 2	8
n = 3	18
n = 4	32

Енергетичні рівні поділяють на підрівні, які вирізняються за енергією зв'язку з ядром.

Число підрівнів (побічне квантове число) дорівнює головному квантовому числу, але не може бути більше чотирьох: 1-й рівень має один підрівень, 2-й – два, 3-й – три і 4-й – чотири підрівні. Підрівні позначаються буквами s, p, d, f відповідно до форми орбіталей, що заповнюють цей підрівень. Ємність підрівня визначається числом орієнтацій відповідних орбіталей: на s-підрівні одна орбіталь, яка вміщує 2 електрони; на p-підрівні три орбіталі і 6 електронів; на d-підрівні п'ять орбіталей і 10 електронів; на f-підрівні сім орбіталей і 14 електронів. На кожній орбіталі одночасно може знаходитися не більше двох електронів (принцип Паулі).

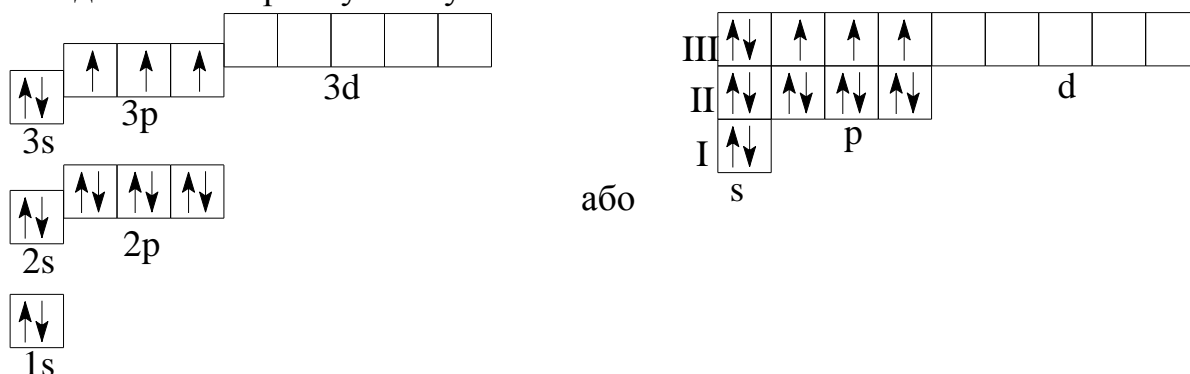
Заповнення електронами енергетичних рівнів і підрівнів здійснюється відповідно до принципу найменшої енергії, принципу Паулі та правила Хунда.

Електрони в атомі завжди намагаються заповнити орбіталі з більш низьким рівнем енергії (нормальний або незбуджений стан атома). За запасом енергії підрівні можна розмістити в ряд, який називається *енергетичною шкалою*. Оскільки енергетичні рівні поділяються на підрівні, їхня товщина неоднакова: чим більший поділ на підрівні, тим більші розміри рівня. Тому, починаючи з четвертого, енергетичні рівні перекриваються: 4s-підрівень заповнюється електронами раніше, ніж 3d, а 5s – раніше, ніж 4d, і т.д.

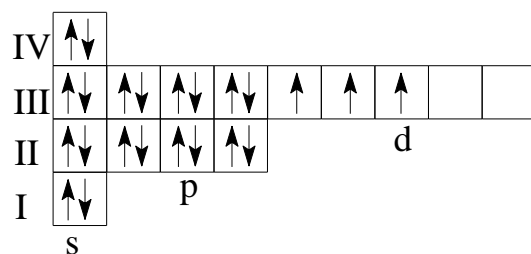
$1s \rightarrow 2s \rightarrow 2p \rightarrow 3s \rightarrow 3p \rightarrow 4s \rightarrow 3d \rightarrow 4p \rightarrow 5s \rightarrow 4d \rightarrow 5p \dots$

Знаючи порядок заповнення підрівнів, можна навчитися складати електронні формули атомів, записуючи справа вгорі від позначення підрівня кількість електронів на цьому підрівні. Так, у атома елемента під номером 15 (Фосфор) п'ятнадцять електронів. Його електронна формула:

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Далі розписуємо електрони по комірках (\square), тобто складаємо електронну схему:



Якщо необхідно скласти електронну формулу і схему елемента № 23 (Ванадій), слід врахувати, що 3d-підрівень заповнюється після 4s-підрівня, хоча в електронних формулах електрони прийнято записувати шарами, щоб формули збігалися зі схемами: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$.



Із кількох можливих варіантів розміщення трьох електронів на p- чи d-підрівнях правильним буде той, де електрони займають найбільше число комірок, а спін їх однаковий (правило Хунда). Електронні формули дозволяють визначати число валентних електронів (електрони незавершених рівнів і підрівнів, які теж вважаються валентними), а електронні схеми – число неспарених електронів, що важливо для визначення валентних можливостей елемента, тобто здатності утворювати хімічні зв'язки.

Так, у атома Фосфору валентними електронами є $3s^2 3p^3$ електрони, а у атома Ванадію – $3d^3 4s^2$.

2. Періодичний закон і періодична система елементів Д.І. Менделєєва

Із нагромадженням відомостей про властивості хімічних елементів виникла потреба в їх класифікації. Російський учений Д.І. Менделєєв встановив, що існує закономірний зв'язок властивостей елементів та сполук елементів з їх атомними масами. Він розмістив усі відомі на той час елементи у порядку зростання їх атомних мас і виявив, що в отриманому ряді спостерігається періодичність властивостей елементів. Наприклад, у ряді від Li до F зі збільшенням атомної маси помічається закономірна зміна властивостей елементів та їхніх сполук.

Літій є типовим металом, у наступного за ним елемента – берилію – металічні властивості виражені слабше. За берилієм розміщений бор – елемент із неметалічними властивостями. В ряді елементів від Карбону до Флуору посилюються неметалічні властивості, і Флуор уже є типовим

неметалом. Наступний ряд елементів починається Натрієм, який різко відрізняється від Флуору і дуже схожий на Літій. При переході від Натрію до Хлору знову спостерігається послідовне послаблення металічних і зростання неметалічних властивостей. Таку залежність Д.І. Менделєєв назвав періодичною і у 1869 році сформулював періодичний закон: **властивості елементів, а також властивості сполук елементів перебувають у періодичній залежності від атомних ваг елементів.**

Англійський учений Г. Мозлі встановив, що порядковий номер елемента збігається з зарядом ядра атома, а порядок розміщення елементів у періодичній системі, а отже, і їхні властивості визначаються також зарядом ядра атома. У зв'язку з цим періодичний закон дістав нове формулювання: **властивості хімічних елементів, а отже форми і властивості їх сполук перебувають у періодичній залежності від зарядів ядер їх атомів.**

Графічним виразом цього закону є періодична система елементів. Останнім часом відомо понад 500 варіантів зображення періодичної системи. Найпоширенішим є варіант короткої форми періодичної системи. Найважливішими структурними і смисловими поняттями періодичної системи є періоди, групи і підгрупи.

Послідовність елементів, у межах якої закономірно змінюються властивості елементів від типового металу до типового неметалу, називається *періодом*.

Періоди в періодичній системі розташовані горизонтально, їх сім. Із них 1, 2, 3 називаються малими і складаються з одного ряду елементів, а 4, 5, 6, 7 – великими і мають два ряди елементів: парний і непарний. У парних рядах великих періодів розташовані тільки метали, і їхні властивості змінюються мало. У непарних рядах великих періодів властивості елементів у ряду зліва направо змінюються, як у типових елементів. У шостому періоді за Лантаном розташовуються 14 елементів, які називаються *лантанойдами*. У сьомому періоді за Актинієм розміщуються 14 елементів, які становлять родину *актиноїдів*. Номер періоду відповідає числу енергетичних рівнів, або значенню головного квантового числа для електронів зовнішнього енергетичного рівня.

Подібні елементи, що входять в один вертикальний ряд періодичної системи, утворюють *групу*. Таких груп вісім (позначені римськими цифрами I-VIII). Номер групи вказує на ступінь окиснення елементів, який вони виявляють у сполуках. Згідно зі вченням про будову атома номер групи здебільшого відповідає числу електронів на валентних підрівнях. У групах із збільшенням атомної маси елемента посилюються його металічні властивості. Найсильніше металічні властивості виражені у Францію і Цезію, а неметалічні – у Флуору.

Кожна група поділяється на дві підгрупи – головну та побічну. Підгрупи, що містять типові елементи, називаються головними. Головну підгрупу складають елементи 2 і 3 періодів та подібні до них за хімічними властивостями елементи великих періодів. В елементів цієї підгрупи

заповнюються електронами s- і p-підрівні зовнішнього енергетичного рівня. Отже, до головної підгрупи належать s- і p-елементи.

Побічну підгрупу становлять тільки метали – елементи великих періодів. У них відбувається заповнення електронами d- або f-підрівня. Отже, до побічної підгрупи належать d- і f-елементи. В елементів головних підгруп валентними є сума електронів на s- і p- підрівнях зовнішнього енергетичного рівня. В елементів побічних підгруп валентними є електрони d-підрівня передостаннього енергетичного рівня і s-підрівня зовнішнього енергетичного рівня.

Під кожною групою зі зростанням ступеня окиснення елементів зображені загальні формули оксидів і гідридів, характерних для елементів даної групи.

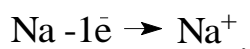
ТЕМА 4. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Теорія будови атома пояснює механізм утворення молекул і природу хімічного зв'язку.

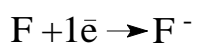
Найважливіші види зв'язку: йонний (електровалентний), ковалентний (атомний), координаційний і водневий.

Йонний зв'язок утворюється між атомами елементів, які значно відрізняються за електронегативністю, тобто типовими металами і неметалами. Вважається, що при цьому один елемент (метал) віддає свій електрон (електрони) з зовнішнього шару і перетворюється на позитивно заряджений йон, а другий (неметал) їх приймає і перетворюється на негативно заряджений йон. Між протилежно зарядженими йонами діють електростатичні сили притягання, що призводить до максимального зближення протилежно заряджених частинок і утворення кристалічної решітки. Йонний тип зв'язку виникає при утворенні більшості солей, оксидів та гідроксидів металів.

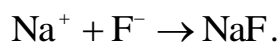
Розглянемо утворення молекули натрій флуориду. Атом натрію має електронну конфігурацію $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$. Він легко віддає 3s-електрон:



Електронна конфігурація Флуору $1s^2 2s^2 2p^5$. Через велику спорідненість до електрона атом Флуору приєднує електрон:

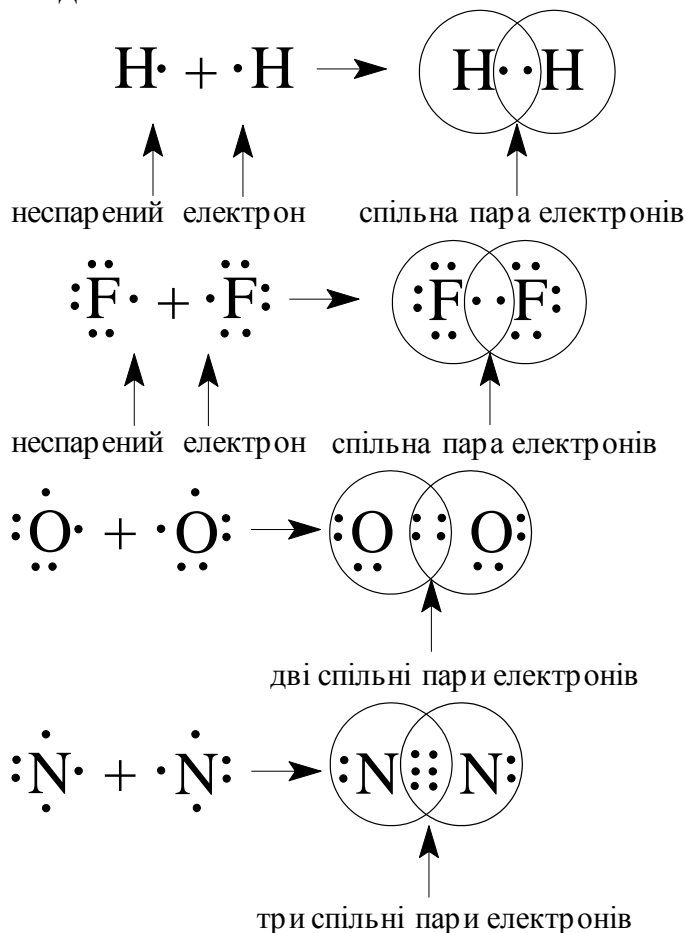


Різноміненні йони, що утворюються внаслідок переходу електронів від атома Натрію до атома Флуору, взаємно притягуються і утворюють молекулу NaF:

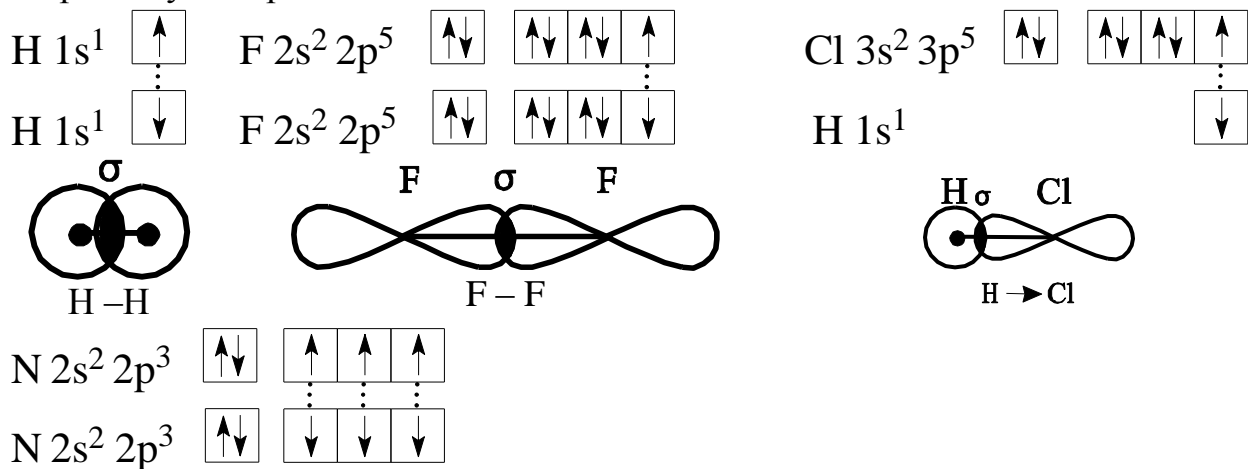


Ковалентний зв'язок – це хімічний зв'язок, що виникає в процесі перекривання одноелектронних орбіталей атомів. Спін електронів має бути протилежно спрямованим. Коли спіни електронів протилежні, стає можливим перебування обох електронів у просторі між ядрами, де внаслідок

цього зростає електронна густина. Це сприяє притягуванню до ділянки з підвищеною електронною густиною позитивно заряджених ядер атомів, що компенсує їх взаємне відштовхування. Таким чином, ковалентний зв'язок зумовлений перекриванням атомних орбіталей і утворенням спільних електронних пар, він двоцентровий і двоелектронний. Виникнення ковалентного зв'язку між атомам Гідрогену, Флуору, Оксигену і Нітрогену можна подати схемами:



Орбіталі при утворенні ковалентного зв'язку можуть перекриватися по-різному. Наприклад:



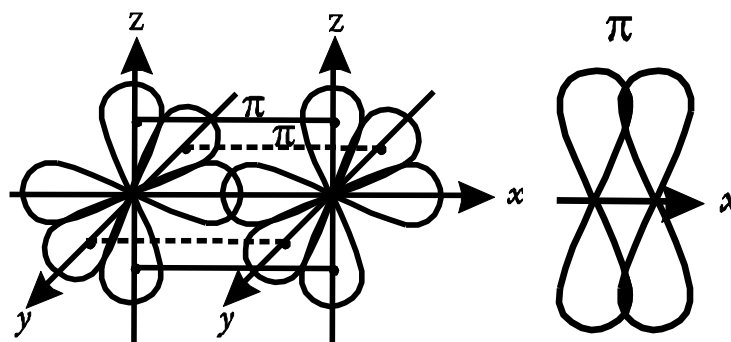
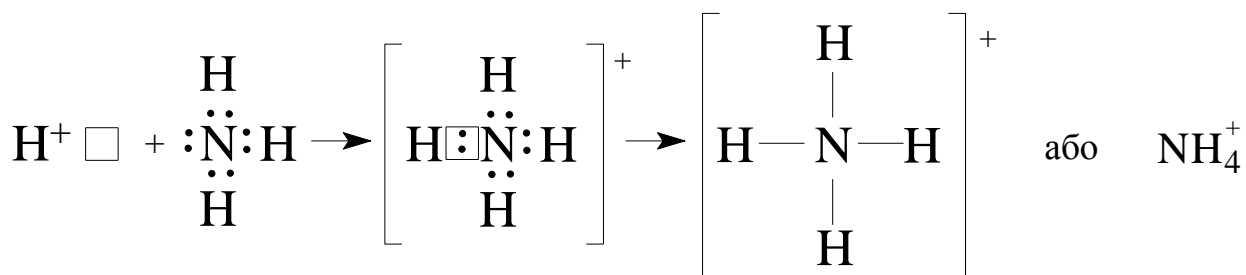


Рис. І.1. Схеми утворення ковалентного зв'язку.

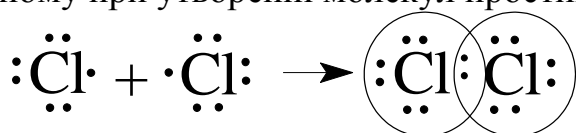
Якщо електронне згущення негативного заряду лежить на лінії, що з'єднує центри атомів (s-s, s-p, $p_x - p_x$ -орбіталі), такий спосіб перекривання називається σ -зв'язком. Якщо ж по різні боки від цієї лінії – π -зв'язком (перекривання $p_y - p_y$ і $p_z - p_z$ -орбіталей у молекулі азоту). В енергетичному відношенні σ -зв'язок вигідніший (він міцніший), ніж π -зв'язок, оскільки дає більшу зону перекривання електронних хмар.

Якщо в утворенні хімічного зв'язку між атомами приймає участь більше, ніж одна пара електронів, то зв'язок називається *кратним*. У цьому випадку тільки один із зв'язків є δ -зв'язком. Усі інші утворюються в результаті перекривання орбіталей вздовж лінії, перпендикулярної до лінії, що з'єднує центри взаємодіючих атомів.

Можливий інший механізм утворення ковалентного зв'язку – донорно-акцепторний. У цьому випадку хімічний зв'язок виникає за рахунок двоелектронної орбіталі одного атома і вільної орбіталі іншого атома. Атом, що надає неподілену електронну пару, називається донором, а атом, що приймає її на вільну орбіталь, називається акцептором. Прикладом донорно-акцепторної взаємодії є реакція між йоном Гідрогену H^+ ($1s^0$ – вільна s орбіталь) і молекулою амоніаку NH_3 , яка має неподілену пару електронів. Процес утворення йона амонію можна подати схемою:

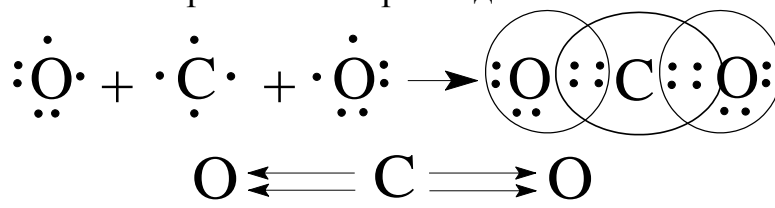


Ковалентний зв'язок може бути неполярним (суто ковалентним) або полярним. неполярний зв'язок утворюється між однаковими атомами, в основному при утворенні молекул простих речовин.. Наприклад:



Зона згущення електронних хмар розміщена між атомами саме посередині.

Полярний зв'язок утворюється в тих випадках, коли між'ядерна електронна густина зміщується до атома з більшою електронегативністю. Зміщення позначається стрілкою. Наприклад:

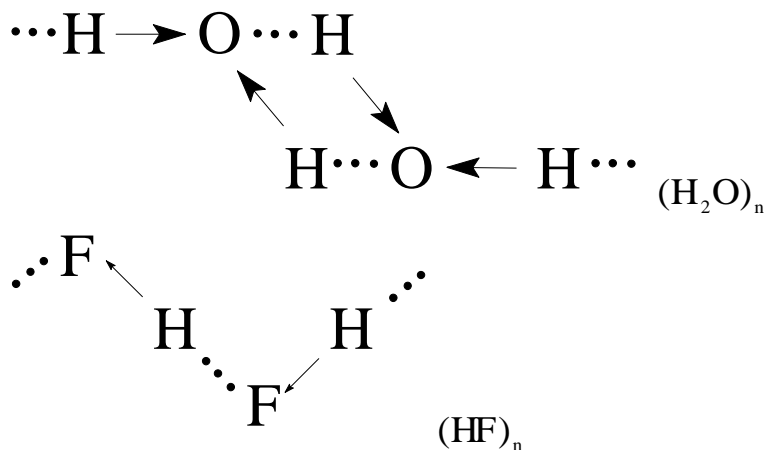


Чим більша різниця електронегативностей атомів, тим більш поляризований зв'язок. Коли ефективний заряд на атомах перевищує 0,5, вважається, що ковалентний полярний зв'язок переходить в йонний. Отже, різкої межі між ковалентним полярним та йонним зв'язком не існує.

Важливими характеристиками ковалентного зв'язку є його довжина і енергія. Коли зближуються два атоми, неспарені електрони яких мають антипаралельні спіни, вони притягуються один до одного. Проте при значному зближенні між ними виникають сили відштовхування. Оптимальною є відстань, при якій сили відштовхування і протягування врівноважені. Ця відстань називається довжиною зв'язку. В такому випадку потенціальна енергія мінімальна і молекула максимально стійка. Оскільки орбіталі частково перекриваються, довжина зв'язку завжди менша від суми радіусів атомів і залежить від їх розмірів, кратності зв'язку і різниці електронегативностей.

Енергія зв'язку – це мінімальна енергія, яку необхідно затратити, щоб зруйнувати зв'язок між атомами в молекулі. Енергія зв'язку залежить від його довжини, кратності, полярності. Чим більша довжина зв'язку, тим менша його енергія і, навпаки, чим менша довжина і більша зона перекривання електронних хмар, тим міцніший зв'язок.

Водневий зв'язок – це хімічний зв'язок, утворений атомом Гідрогену, що зв'язаний з атомом іншого елемента, який має значну електронегативність. Водневий зв'язок позначають трьома крапочками, і він набагато слабкіший, ніж ковалентний. Прикладом виникнення водневого зв'язку є утворення асоціатів типу $(\text{H}_2\text{O})_n$, $(\text{HF})_n$.



Металічний зв'язок. Атоми більшості металів на зовнішньому енергетичному рівні містять невелике число електронів і надлишок валентних орбіталей. Під час зближення атомів внаслідок утворення кристалічної решітки валентні орбіталі сусідніх атомів перекриваються, внаслідок чого електрони вільно переміщуються з однієї орбіталі на іншу, здійснюючи зв'язок між усіма атомами кристалу металу. Такий тип решітки зв'язку називається металічний зв'язок.

Він характерний для металів у твердому і рідкому станах. Хімічний зв'язок у металах дуже делокалізований, тобто електрони, що здійснюють зв'язок, узагальнені і переміщуються по всьому об'єму металу, який загалом електронейтральний. Кристали з ковалентним зв'язком крихкі, а з металічним – пластичні.

Координаційний зв'язок широко виявляється при утворенні координаційних сполук. Згідно з положенням координаційної теорії внутрішня координаційна і зовнішня сфери являють собою протилежно заряджені йони, між якими виникає електростатичне притягання (йонний зв'язок). Між комплексоутворювачем і лігандами здійснюються донорно-акцепторні зв'язки. Ліганди є зазвичай донорами, а комплексоутворювач – акцептором електронних пар, при цьому для утворення зв'язків він використовує не один, а кілька вільних орбіталей.

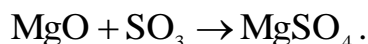
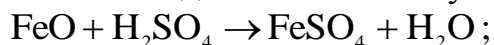
ТЕМА 5. КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Найважливішими класами неорганічних сполук є оксиди, основи, кислоти, солі.

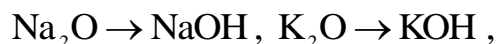
1. Оксиди

Оксиди – складні сполуки, до складу яких входить два елементи, один з яких Оксисен зі ступенем окиснення -2. Оксиди утворюють майже всі хімічні елементи, крім благородних газів: гелію, неону та аргону. Розрізняють оксиди солетворні і несолетворні. Несолетворних оксидів мало: N_2O , NO , CO та ін. Солетворні поділяють на основні, кислотні та амфотерні.

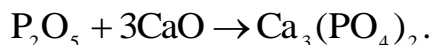
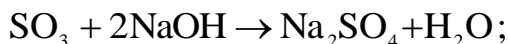
Основні оксиди утворюють солі при взаємодії з кислотами і кислотними оксидами. Ними можуть бути тільки оксиди металів:



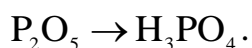
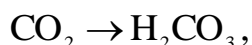
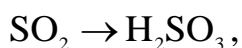
Основним оксидам відповідають основи:



Кислотні оксиди утворюють солі при взаємодії з основами і основними оксидами:

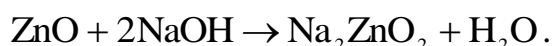
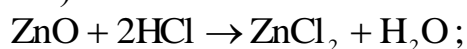


Кислотним оксидам відповідають кислоти:



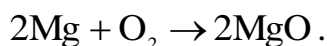
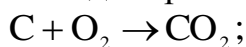
Кислотні оксиди називають ангідридами, бо чимало з них при взаємодії з водою утворюють кислоти.

Амфотерні оксиди – це оксиди металів, які утворюють солі при взаємодії з кислотами (кислотними оксидами) і лугами (основними оксидами):

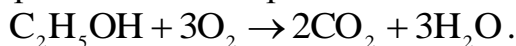


Добування оксидів

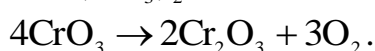
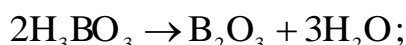
1. Взаємодія простих речовин з киснем:



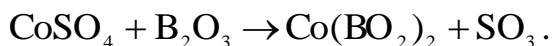
2. Горіння складних речовин:



3. Розклад деяких основ, кислот, солей, оксидів:



4. Витіснення одних оксидів іншими:

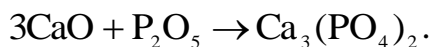


5. Взаємодія кислот-окисників із металами і неметалами:

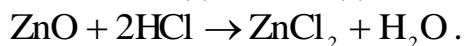


Хімічні властивості оксидів

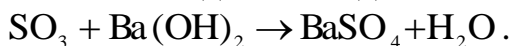
1. Основні оксиди взаємодіють із кислотними оксидами:



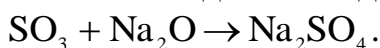
2. Основні оксиди взаємодіють із кислотами:



3. Кислотні оксиди взаємодіють із основами:



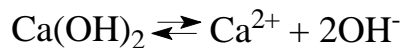
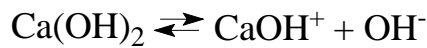
4. Кислотні оксиди взаємодіють із основними оксидами:



2. Основи

Основи – це гідрати основних оксидів, або сполуки, молекули яких складаються з металу та гідроксильних груп OH^- .

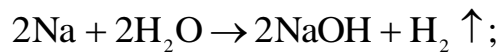
Основи у воді дисоціюють на йони металу і гідроксид-йони. Жодних інших аніонів, окрім OH^- , основи не утворюють:



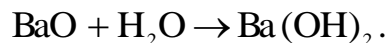
Розчинні у воді основи називаються лугами (NaOH , KOH , Ba(OH)_2 , Ca(OH)_2).

Добування основ

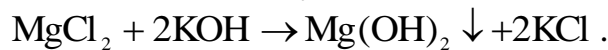
1. Взаємодія активних металів із водою:



2. Взаємодія основних оксидів із водою:



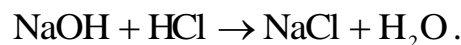
3. Взаємодія солей із лугами:



Хімічні властивості основ зумовлені гідроксид-йонами OH^- . Розчини лугів мильні на дотик. Вони змінюють забарвлення індикаторів: червоного лакмусу на синій, безбарвного фенолфталеїну на малиновий, метилоранжу на жовтий колір.

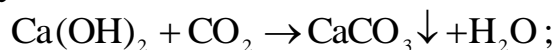
Основи взаємодіють:

1) із кислотами:

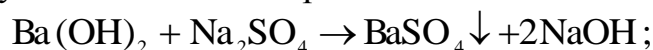


Взаємодія кислот із основами називається *реакцією нейтралізації*. Внаслідок такої реакції утворюються сіль і вода;

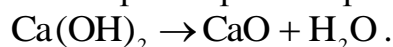
2) луги взаємодіють із кислотними оксидами:



3) луги взаємодіють із розчинами солей:

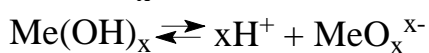


4) основи при нагріванні розкладаються:



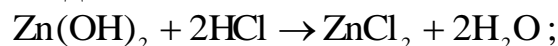
Велике значення для якісного аналізу має амфотерність деяких гідроксидів.

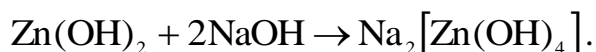
Амфотерні гідроксиди – це гідроксиди, які під час дисоціації утворюють одночасно катіони Гідрогену H^+ і гідроксид-аніони OH^- :



Такими гідроксидами є Zn(OH)_2 , Pb(OH)_2 , Cr(OH)_3 , Al(OH)_3 , Sn(OH)_4 .

Амфотерні гідроксиди взаємодіють із кислотами та розчинами лугів. Наприклад:





Амфотерні гідроксиди утворюють середні солі. Останні знайшли практичне використання в аналітичній хімії четвертої групи катіонів за кислотно-лужною системою.

3. Кислоти

Кислоти – це електроліти, які у воді дисоціюють на йони Гідрогену (інших катіонів кислоти не утворюють) і кислотний залишок – аніон. Числом йонів Гідрогену, що утворюються кожною молекулою під час дисоціації, визначається заряд кислотного залишку (аніона). Кількість атомів водню, що заміщуються металом з утворенням солі, визначає основність кислоти.

За хімічним складом розрізняють кислоти безоксигенові та оксигеновмісні.

Безоксигеновими є: HF – флуоридна, флуороводнева, плавикова; HCl – хлоридна, хлороводнева; HI – йодидна, йодоводнева.

Оксигеновмісними є: H₂SO₄ – сульфатна (сірчана); H₂SO₃ – сульфітна; HNO₃ – нітратна (азотна); HNO₂ – нітритна; H₃PO₄ – фосфатна (ортофосфорна); H₂CO₃ – карбонатна (вугільна); H₂SiO₃ – силікатна (кремнієва); H₃BO₃ – боратна (ортоборна, борна); HClO₄ – хлорна; HClO₃ – хлорнувата; HClO₂ – хлориста; HClO – хлорнуватиста.

Кислоти бувають сильні та слабкі.

Сильні кислоти: HNO₃ – нітратна;

H₂SO₄ – сульфатна;

HCl – хлоридна;

HBr – бромідна;

HI – йодидна;

HMnO₄ – манганатна;

HClO₄ – хлорна.

Слабкі кислоти: HNO₂ – нітритна;

H₂SO₃ – сульфітна;

H₃PO₄ – ортофосфорна;

H₂CO₃ – карбонатна;

H₂SiO₃ – силікатна;

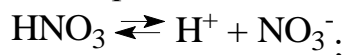
H₂S – сульфідна;

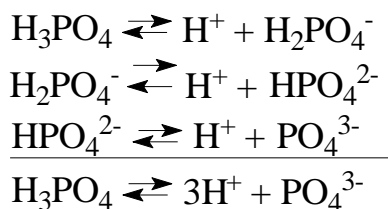
CH₃COOH – оцтова;

HCN – ціанідна;

HF – флуоридна і інші.

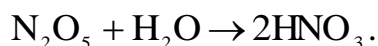
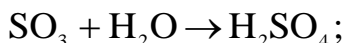
Кислоти в розчинах дисоціюють:



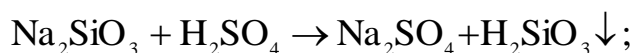


Кислоти *одержують* взаємодією:

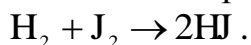
1) оксидів неметалів із водою:



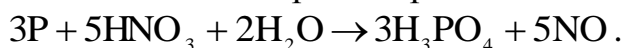
2) кислот і солей:



3) неметалів із гідрогеном:



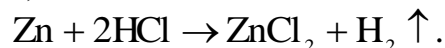
4) окиснення деяких простих речовин:



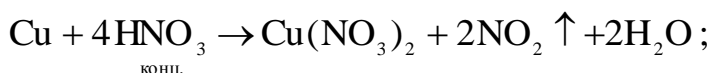
Властивості кислот. Багато кислот добре розчинні у воді, змінюють синє забарвлення лакмусу на червоне, метилоранжу – на рожеве, фенолфталеїн не змінює забарвлення (безбарвний).

Кислоти взаємодіють:

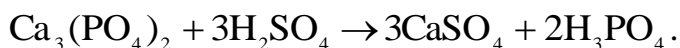
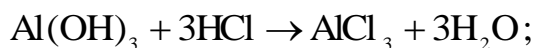
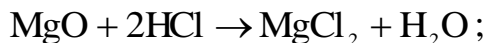
1) із металами:



Метали, розміщені у ряді стандартних електродних потенціалів ліворуч від Гідрогену, витісняють Гідроген із кислот. Водень не виділяється при взаємодії концентрованих HNO_3 і H_2SO_4 з металами.



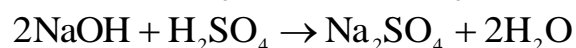
2) із оксидами, основами, солями:



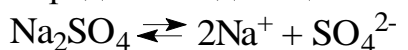
4. Солі

Солі – це продукт заміщення атомів Гідрогену в кислоті на метал. Залежно від складу існують такі солі: середні, кислі, основні, подвійні, комплексні.

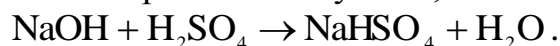
Середні солі – продукт повного заміщення атомів Гідрогену в кислоті на метал: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2SO_4 , Na_3PO_4 .



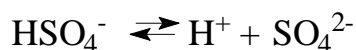
Середні солі дисоціюють:



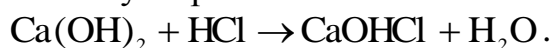
Кислі солі – продукт неповного заміщення атомів Гідрогену в кислоті на метал. Утворюються за умови, коли кислоти взято в надлишку:



Кислі солі утворюють багатоосновні кислоти. Дисоціацію кислих солей можна виразити рівнянням:



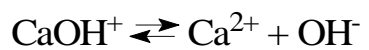
Основні солі – продукт неповного заміщення гідроксогруп основи на кислотний залишок. Утворюються за умови, коли основи взято в надлишку. Основні солі утворюють багатокислотні основи. Вони малорозчинні.



Дисоціацію цих солей можна виразити рівнянням:

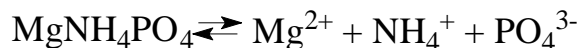
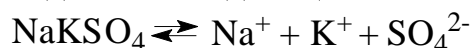


Катіон основної солі мало дисоціює:



Подвійні солі складаються з йонів двох різних металів і кислотного залишку: NaKSO_4 , $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, MgNH_4PO_4 .

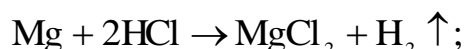
Подвійні солі дисоціюють на йони металів і кислотний залишок:



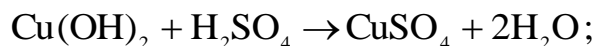
Комплексні солі – це сполуки, до складу яких входять комплексні йони, утворені за донорно-акцепторним механізмом ковалентного зв'язку: $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$.

Солі добувають при взаємодії:

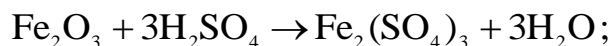
1) кислоти з металом:



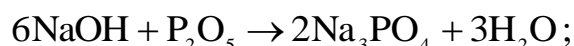
2) кислоти з основою:



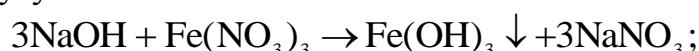
3) кислоти з основним оксидом:



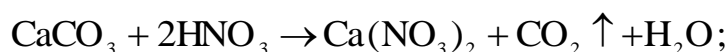
4) основи з кислотним оксидом:



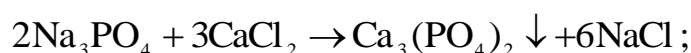
5) луку з солями:



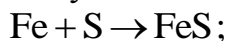
6) кислоти з сіллю:



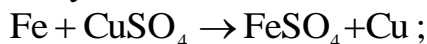
7) двох солей:



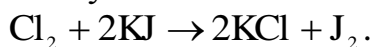
8) металу з неметалом:



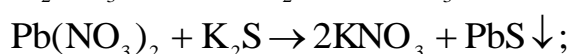
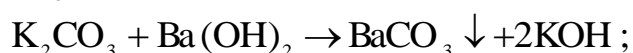
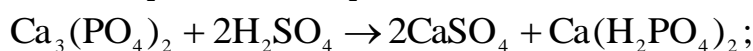
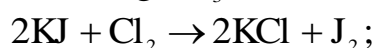
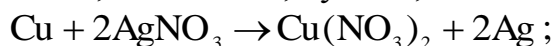
9) металу з сіллю:



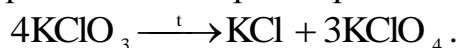
10) металу з сіллю:



Властивості солей. Більшість солей тверді кристалічні речовини. Їх можна поділити на розчинні, малорозчинні і нерозчинні. Із хімічних властивостей солей найхарактернішими є їх взаємодія з металами, неметалами, кислотами, лугами, водою та іншими солями:



розкладання при нагріванні:



Важливою властивістю солей є їх гідроліз. Взаємодія йонів солей із молекулами води, що призводить до утворення слабкого електроліту, називається гідролізом солей.

Випадки гідролізу солей:

- 1) гідролізуються солі, утворені слабкою кислотою і сильною основою. Їхні розчини мають лужну реакцію ($\text{pH} > 7$);
- 2) солі, утворені сильною кислотою і слабкою основою. Їхні розчини мають кислу реакцію ($\text{pH} < 7$);
- 3) ще легше гідролізуються солі, утворені слабкою кислотою і слабкою основою. Реакція розчину таких солей залежить від відносної сили утворених кислоти й основи;
- 4) солі, утворені сильною кислотою і сильною основою, не гідролізуються.

Складаючи хімічні рівняння гідролізу солей, слід пам'ятати:

а) остільки в обох частинах рівняння є слабкий електроліт, для переважної більшості солей гідроліз є оборотним процесом;

б) реакцію середовища розчину зумовлює сильний електроліт;

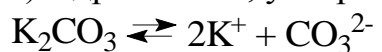
в) якщо йон солі, що взаємодіє з водою, багатозарядний, гідроліз протікає ступінчасто, причому число ступенів збігається із зарядом йона;

г) за винятком солей слабкої кислоти і слабкої основи гідроліз протікає переважно за першим ступенем. Тому записувати сумарні рівняння гідролізу не слід, бо вони не відображають справжній склад розчину;

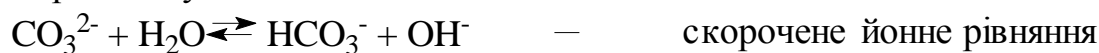
д) сумарний заряд лівої та правої частин йонних рівнянь гідролізу має бути однаковим.

Кількісно гідроліз оцінюють за ступенем гідролізу – відношенням числа молів солі, що піддалися гідролізу, до загального числа молів солі. Наведемо кілька прикладів складання схем гідролізу солей:

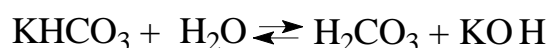
а) гідроліз солі, утвореної сильною основою і слабкою кислотою:



Перший ступінь:



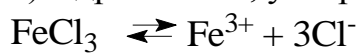
Другий ступінь:



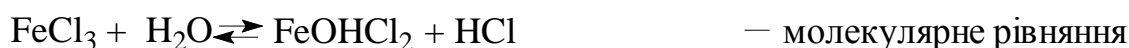
Реакція розчину – лужна $\text{pH} > 7$.

За нормальних умов гідроліз практично обмежується першим ступенем;

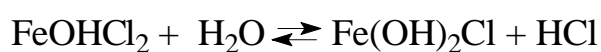
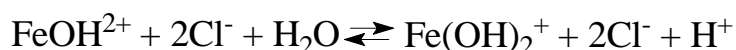
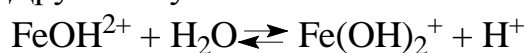
б) гідроліз солі, утвореної слабкою основою і сильною кислотою:



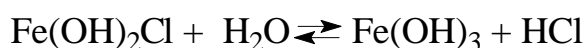
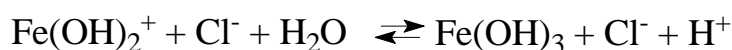
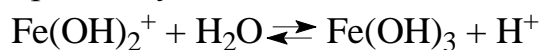
Перший ступінь:



Другий ступінь:

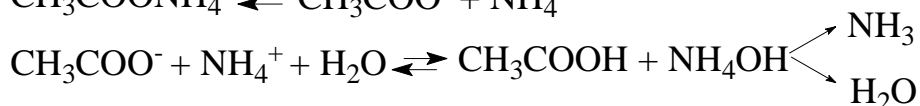
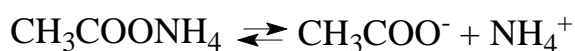


Третій ступінь:



Йон Феруму (III) (Fe^{3+}) має три заряди, гідроліз відбувається за трьома ступенями. В основному гідроліз відбувається за першим ступенем. Реакція розчину – кисла, $\text{pH} < 7$;

в) гідроліз солі, утвореної слабкою кислотою і слабкою основою:



Реакція розчину наближена до нейтральної $\text{pH} \approx 7$ і залежить від відносної сили утворених кислоти й основи.

Реакції гідролізу іноді заважають проведенню якісного та кількісного аналізу. В таких випадках гідроліз пригнічують додаванням до системи того чи іншого реагенту, що має однойменні з продуктами гідролізу йони. Іноді навпаки, намагаються поглибити реакцію гідролізу. Цього досягають шляхом: розбавлення; підвищення температури; видалення продуктів гідролізу; додавання до розчинів солей аніонів – хороших донорів електронних пар (аніонів слабких кислот) і катіонів – добрих комплексоутворювачів (катіонів слабких основ).

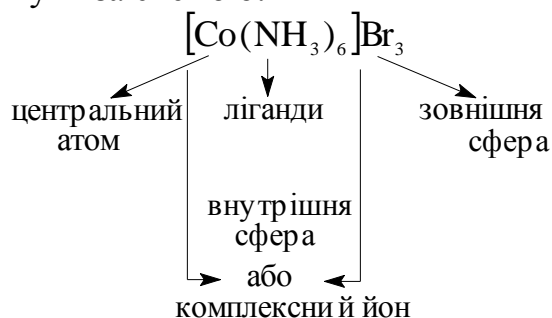
В якісному аналізі гідроліз використовують для виявлення катіонів (наприклад, Стибію (III)) і аніонів (наприклад, CH_3COO^-), для розділення йонів (наприклад, алюмінію і хрому (III)), для регулювання pH середовища. Завдяки гідролізу солей (наприклад, NaHCO_3 , Na_2HPO_4) в організмі людини зберігається сталим pH крові.

ТЕМА 6. КОМПЛЕКСНІ (КООРДИНАЦІЙНІ) СПОЛУКИ І ЇХ РОЛЬ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

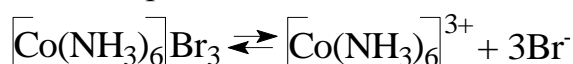
Комплексні сполуки посідають особливе місце серед неорганічних сполук. До них відносяться багато солей, кислот, основ, а також деякі неелектроліти. Будова і властивості комплексних сполук вперше були описані в координаційній теорії А. Вернера (1893 р.). Такі сполуки містять у собі центральний атом – комплексоутворювач. Зазвичай це позитивно заряджений йон металу, що координує навколо себе певну кількість протилежно заряджених йонів або полярних молекул (H_2O , NH_3 та ін.), які називаються лігандами. Комплексоутворювач і ліганди утворюють внутрішню сферу комплексної сполуки або комплексний йон, заряд якого визначається алгебраїчною сумою зарядів комплексоутворювача і ліганд. Такий заряд може бути позитивним (катіонний комплекс), негативним (аніонний комплекс) та дорівнювати нулю (нейтральний комплекс – неелектроліт). Кількість ліганд, які координуються навколо центрального атома, визначається координаційним числом. Найбільш розповсюдженими є координаційні числа 2, 4 і 6. Часто вони удвічі більші, ніж заряд центрального йона.

Йони, що знаходяться за межами комплексного йону, формують зовнішню сферу комплексної сполуки. Заряд йонів зовнішньої сфери дорівнює заряду комплексного йона, але має протилежний знак. Назву комплексів починають з лігандів, які перелічують за алфавітом, потім називають центральний атом. Наприклад, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ –

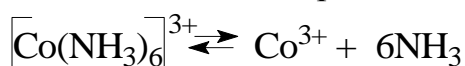
гексаамінокобальт(III) бромід. Будову комплексної сполуки можна розглянути за схемою:



Комплексні сполуки в розчині дисоціюють на комплексні і прості йони як сильний електроліт:



Утворені комплексні йони є складними системами і у водному розчині дисоціюють як слабкі електроліти:



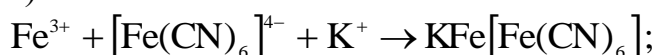
Дисоціація комплексного йона характеризується константою рівноваги. Остання свідчить про стійкість комплексного йона і називається константою нестійкості (K_n) комплексної сполуки:

$$K_{n[\text{Co(NH}_3\text{)}_6\text{]}^{3+}} = \frac{[\text{Co}^{3+}] \cdot [\text{NH}_3]^6}{[\text{[Co(NH}_3\text{)}_6\text{]}^{3+}]}$$

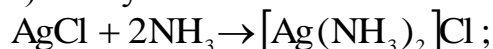
Величина, обернена константі нестійкості, називається загальною константою стійкості комплексної сполуки: $K_{ст.} = \frac{1}{K_n}$.

Координаційні сполуки широко використовуються в аналітичній хімії, зокрема, в якісному аналізі з метою:

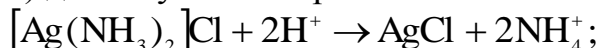
1) виявлення катіонів:



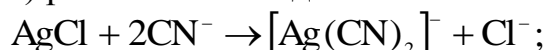
2) маскування йонів:



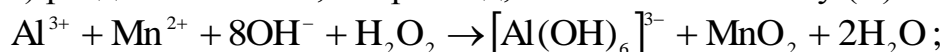
3) демаскування окремих йонів:



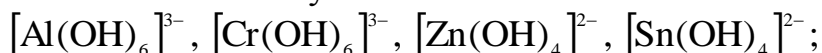
4) розчинення осадів:



5) розділення йонів, наприклад, алюмінію і мангану (II)-йонів:



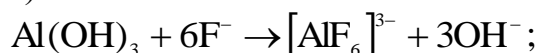
6) відокремлення четвертої, п'ятої і шостої аналітичних груп катіонів під час систематичного аналізу катіонів шести аналітичних груп за кислотно-лужною системою аналізу:



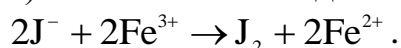
$\text{Fe}(\text{OH})_3 \downarrow$, $\text{Fe}(\text{OH})_2 \downarrow$, $\text{Bi}(\text{OH})_3 \downarrow$, $\text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow$, $\text{Sb}(\text{OH})_3 \downarrow$,
 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow$;

$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$;

7) зміни кислотно-основних властивостей:



8) зміни основно-відновних властивостей йонів:



А завдяки процесу комплексоутворення ферум (3+)-йон втрачає свої окисні властивості:



ТЕМА 7. ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

При проведенні якісного аналізу доводиться працювати переважно з водними розчинами солей, кислот і основ. Ці сполуки відносяться до електролітів. Речовини, що розпадаються на йони в розчинах або розплавах і тому проводять електричний струм, називаються *електролітами*. Речовини, які за таких самих умов на йони не розпадаються і не проводять електричного струму, називаються *неелектролітами*.

Розпад молекул на йони під час розчинення їх у воді називається електролітичною дисоціацією. Стан електролітів у розчинах пояснив шведський хімік С. Арреніус у 1887 р. Він запропонував теорію електролітичної дисоціації, суть якої полягає в наступному:

1. При розчиненні у воді електроліти дисоціюють (розпадаються) на позитивні та негативні йони.
2. Під дією електричного струму йони набувають направлено руху: позитивно заряджені йони прямують до катода і називаються катіонами, негативно заряджені – до анода і називаються аніонами.
3. Не всі електроліти однаковою мірою розпадаються на йони. Цей процес залежить від природи електроліту, його концентрації, природи розчинника, температури. Процес електролітичної дисоціації є зворотним.

Під час розчинення відбувається хімічна взаємодія розчиненої речовини з молекулами води, що призводить до утворення гідратів, внаслідок чого молекули речовини дисоціюють на йони. Отже, гідратація йонів – основна причина дисоціації.

Електроліти поділяються на сильні і слабкі. Сильні електроліти у водних розчинах практично повністю дисоціюють на йони, а слабкі – лише частково.

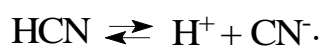
До сильних електролітів належать усі солі, за винятком деяких комплексних, гідроксиди лужних і лужноземельних металів, кислоти (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI і ін.)

До слабких електролітів належать органічні кислоти, багато неорганічних кислот (H_2S , H_2CO_3 , H_2SO_3 , H_2SiO_3 , HNO_2 , HClO та ін.), усі гідроксиди металів, за винятком гідроксидів лужних і лужноземельних металів, а також гідроксид амонію.

Оскільки електролітична дисоціація – процес оборотний, то у розчинах електролітів поряд із їх йонами є і молекули. Розчини електролітів характеризуються ступенем дисоціації (α) – це відношення числа молекул n , що розпалися на йони, до загальної кількості молекул розчиненої речовини N :

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

Ступінь дисоціації виражається в частках одиниці, або у відсотках. Якщо $\alpha=0$, то дисоціація відсутня, якщо $\alpha=1$ або 100 %, то електроліт повністю розпадається на йони (так дисоціюють сильні електроліти). Якщо $\alpha=30$ %, то це означає, що зі ста молекул цього електроліту тридцять розпалися на йони. Більш зручною характеристикою електроліту є константа дисоціації K_d . Вона не залежить від концентрації розчину. Так, для системи



$$K_d = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CN}^-]}{[\text{HCN}]} = 7 \cdot 10^{-10}.$$

За теорією електролітичної дисоціації всі аналітичні реакції розглядаються як йонні. Це значно спрощує і полегшує вивчення якісного аналізу. Щоб оволодіти його методами, достатньо вивчити властивості та реакції виявлення катіонів і аніонів. За даними аналізу можна робити висновок про кількісний склад речовини і встановити її формулу.

Для повного розуміння особливостей перебігу реакцій між електролітами треба вміти складати (записувати) йонно-молекулярні рівняння цих реакцій. Для складання йонно-молекулярних рівнянь треба знати: сильні кислоти, сильні основи, які солі розчиняються і які практично не розчиняються.

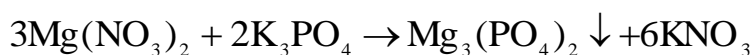
При складанні йонних рівнянь реакцій слід керуватися тим, що:

- 1) речовини малодисоційовані, малорозчинні (ті, що випадають в осад) і газуваті записуються в молекулярній формі;
- 2) сума електричних зарядів у лівій частині рівняння має дорівнювати сумі електричних зарядів у правій частині.

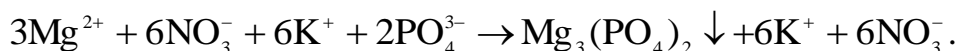
Йонними рівняннями можна зобразити будь-які реакції, що відбуваються в розчинах між електролітами. Якщо під час таких реакцій заряди йонів не змінюються (не змінюються ступені окиснення), то вони називаються *йоннообмінними*. Розглянемо кілька прикладів реакцій, що відбуваються між розчинами електролітів.

Приклад 1. Записати йонне рівняння реакції взаємодії між магній нітратом $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ та калій ортофосфатом K_3PO_4 .

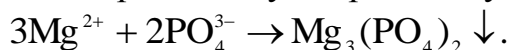
Записуємо молекулярне рівняння цієї реакції:



З речовин, які беруть участь у реакції, може одна не розчинятися у воді – $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. Тоді йонне рівняння буде:



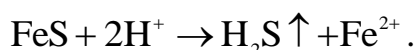
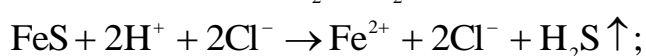
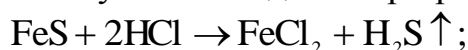
Йонне рівняння у скороченому вигляді:



Такий остаточний вигляд йонного рівняння після вилучення йонів, які не беруть участь в реакції.

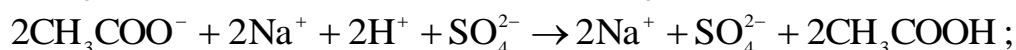
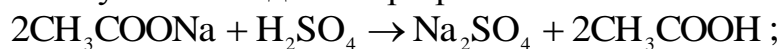
Приклад 2. Написати йонне рівняння реакції взаємодії між ферум (II) сульфідом і хлоридної кислотою.

Записуємо послідовно три рівняння:



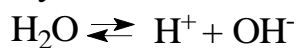
Приклад 3. Написати йонне рівняння реакції взаємодії між натрій ацетатом і сульфатною кислотою.

Записуємо послідовно три рівняння:



На основі понять «ступінь дисоціації», «константа дисоціації», «активність», «коефіцієнт активності» можна розраховувати концентрацію йонів та їх активності в розчинах, передбачити напрямок і повноту проходження реакції обміну.

Дисоціація води. Водневий показник. Вода є слабким електролітом. Її молекули незначною мірою дисоціюють на йони:



Добуток концентрації йонів Гідрогену і гідроксид-йонів у воді називається йонним добутком води – K_B :

$$K_B = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Для нейтрального розчину $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л, $\text{pH} = \text{pOH} = 7$; для кислого $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л, $\text{pH} < \text{pOH}$; для лужного $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л, $\text{pH} > \text{pOH}$.

Щоб не застосовувати числа з від'ємним показником степеня, прийнято виражати кислотність розчину як від'ємний логарифм концентрації йонів Гідрогену. Ця величина називається водневим показником і позначається pH :

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

Аналогічно від'ємний логарифм концентрації гідроксильних йонів позначають через рОН. Однак останнім користуються рідко.

Якщо вираз для йонного добутку води прологарифмувати і поміняти знаки на протилежні, отримаємо $\text{pH} + \text{pOH} = 14$, тобто сума водневого і гідроксильного показників дорівнює 14.

Водневий показник (рН) розчину можна визначити лакмусовим папірцем, універсальним індикатором та інструментальними методами. Приблизне визначення рН у розчинах здійснюють за допомогою хімічних індикаторів, які змінюють свій колір у певному інтервалі рН. При виконанні якісного аналізу визначення рН проводять з метою встановлення кислотності середовища, необхідного для виявлення або розділення йонів. В кислому середовищі $\text{pH} < 7$, в лужному – $\text{pH} > 7$, в нейтральному $\text{pH} = 7$.

Для підтримання сталого рН у хімічних і біохімічних системах використовують буферні системи – суміш слабкої кислоти і солі цієї кислоти, або суміш слабкої основи і солі цієї основи, або суміш розчинів солей багатоосновних кислот різного ступеня заміщення, суміш спряженої кислоти і основи. В аналітичній хімії найчастіше використовують такі буферні системи: ацетатна ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$), аміачна ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$), фосфатна ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{Na}_2\text{HPO}_4$), карбонатна ($\text{NaHCO}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3$) та ін.

Буферні розчини широко застосовуються в аналітичній хімії. Наприклад, аміачна буферна система використовується для осадження гідроксиду алюмінію, який при застосуванні чистого розчину амоніаку частково розчиняється в його надлишку, а також при трилонометричному титруванні.

Ацетатний буферний розчин використовується при осадженні йонів барію біхроматом калію у присутності йонів стронцію і кальцію.

Чимало аналітичних реакцій з органічними реактивами, що характеризуються утворенням забарвлених сполук, відбуваються при певному значенні рН. Наприклад, при виявленні катіона Ni^{2+} диметилгліоксимом (реактив Чугуєва) використовують ацетатну буферну суміш з $\text{pH} = 5$.

Кількість речовини кислоти або основи, яка при додаванні до буферного розчину спричинює зміну рН на невелику величину, характеризує буферну ємність буферної системи. Буферну ємність визначають як кількість речовини сильної основи або кислоти, яку необхідно додати до 1 дм^3 розчину, щоб змінити його рН на одиницю. Більшість процесів в організмі людини відбуваються за реакції середовища, наближеної до нейтральної. Підтримання цієї реакції забезпечується системою буферів.

ТЕМА 8. ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ В АНАЛІТИЧНІЙ ХІМІЇ

Окисно-відновні реакції широко використовуються в якісному аналізі для визначення йонів. Наприклад, катіон Mn^{2+} виявляється за допомогою

характерної для нього реакції окиснення до аніона MnO_4^- , який забарвлений в червоно-фіолетовий колір. Катіон Cr^{3+} виявляють шляхом окиснення його в аніон CrO_4^{2-} , що має жовте забарвлення або в аніон $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, що має оранжеве забарвлення, або надхромову кислоту H_2CrO_6 інтенсивно синього забарвлення.

Широке застосування окисно-відновних реакцій в якісному аналізі зумовлене тим, що ці процеси часто супроводжуються помітним зовнішнім ефектом – зміною забарвлення розчину, появою або зникненням осаду, виділенням газу тощо.

Окисно-відновні реакції застосовують і для розділення йонів та переведення в розчини малорозчинних сполук. Наприклад, при аналізі катіонів для того, щоб відокремити катіони хрому від катіонів заліза, мангану і інших, їх окипнюють у лужному середовищі пероксидом водню до аніонів CrO_4^{2-} , що переходять у розчин, в якому і виявляються йони хрому.

У кількісному аналізі окисно-відновні реакції складають основу методів редоксиметрії.

Окисно-відновні реакції відбуваються зі зміною ступеня окиснення взаємодіючих елементів. Зміна ступеня окиснення елементів та їх йонів зумовлена переходом електронів від одного атома або йона до іншого.

Існує кілька методів складання рівнянь окисно-відновних реакцій: метод електронного балансу, метод напівреакцій, або йонно-електронний метод і ін.

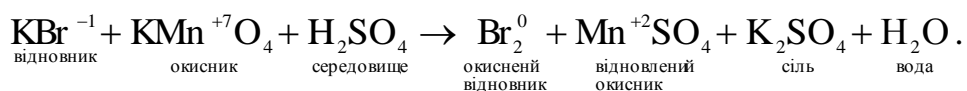
При складанні рівнянь окисно-відновних реакцій для зручності дотримуються певної послідовності запису формул речовин, зокрема:

- ліва частина рівняння хімічної реакції (вихідні речовини): на першому місці записують формулу відновника, на другому місці – формулу окисника, на третьому – формулу середовища (якщо потрібно);

- права частина рівняння хімічної реакції (продукти реакції): на першому місці записують формулу окисненого відновника, на другому місці – формулу відновленого окисника, на третьому – формулу солі (чи солей), на останньому – формулу води.

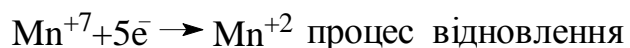
Приклад порядку складання рівняння окисно-відновних реакцій методом електронного балансу.

1. Записують рівняння реакції, вказавши вихідні речовини і продукти реакції:

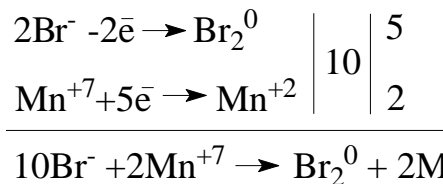


2. Визначають ступінь окиснення атомів елементів вихідних речовин і продуктів реакції. Ступінь окиснення – це умовний заряд атома в речовині, який виник би на ньому за умови, що спільні електронні пари повністю замістилися б до більш електронегативного атома.

3. Складають рівняння електронного балансу, в яких кількість електронів, що приєднується або втрачається, визначають за різницею між ступенем окиснення відновника та окисника до реакції і після неї:

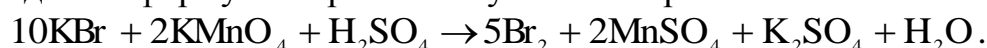


4. Урівнюють число приєднаних і відданих електронів введенням множників, виходячи з найменшого кратного для коефіцієнтів у процесах окиснення і відновлення:



Ступені окиснення атомів у вихідних та кінцевих речовинах зрівнюють, виходячи з правила, що число електронів, які віддав відновник, дорівнює числу електронів, які приєднав окисник.

5. Знайдені коефіцієнти підставляють у рівняння реакції перед відповідними формулами речовини у лівій та правій частинах:

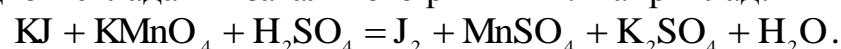


Підрахунок коефіцієнтів для H_2SO_4 , K_2SO_4 і H_2O здійснюють порівнянням числа атомів або йонів у лівій і правій частинах схеми. Причому спочатку урівнюють метали, далі кислотні залишки, потім йони Гідрогену, а баланс Оксигену використовують для перевірки знайдених коефіцієнтів. Записуємо сумарне рівняння реакції:

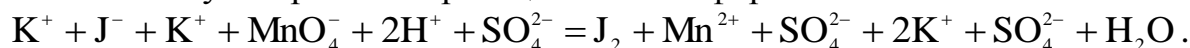


У зазначеній реакції KBr – відновник, KMnO_4 – окисник. *Окисником* називається елемент, який під час реакції приймає електрони і відновлюється. *Відновник* – це елемент, який внаслідок реакції віддає електрони й окиснюється.

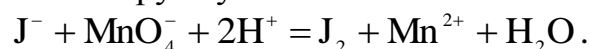
Метод напівреакцій, або йонно-електронний метод ґрунтується на складанні йонних рівнянь для процесів окиснення і відновлення з таким порядком складання загального рівняння. Наприклад:



1. Записують рівняння реакції в йонній формі:

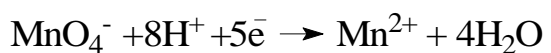


2. Складають йонну схему реакції, зазначивши при цьому тільки йони, які реально беруть участь в окисненні та відновленні:

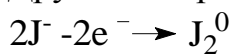


Звідси видно, що йони MnO_4^- відновлюються до Mn^{2+} , а йони I^- окиснюються до I_2 . Участь у реакції йона Гідрогену вказує на те, що процес відбувається у кислому середовищі.

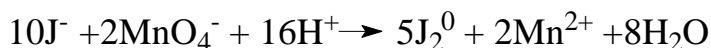
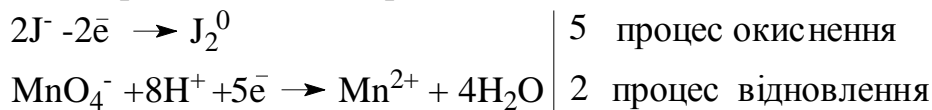
3. Складають електронно-йонні рівняння для кожної напівреакції, причому в напівреакцію $\text{MnO}_4^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ до лівої частини додають стільки йонів H^+ , скільки потрібно для зв'язування атомів Оксигену. При цьому до правої частини напівреакції додають відповідне число молекул води:



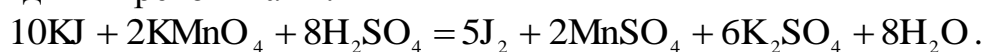
Друга напівреакція:



4. Урівнюємо число електронів у процесі відновлення і процесі окиснення. Далі рівняння обох напівреакцій почленно сумуємо і отримуємо зрівноважене рівняння повної реакції:



5. Отримані коефіцієнти записуємо в основне рівняння перед відповідними речовинами:



У кислому середовищі число атомів Оксигену може зрівноважуватись молекулами води; у лужному середовищі число атомів Оксигену в напівреакціях урівноважується йонами OH^- або молекулами води, у нейтральному середовищі – тільки молекулами води.

ТЕМА 9. РОЗЧИНИ. РОЗЧИННІСТЬ. КОНЦЕНТРАЦІЯ РОЗЧИНІВ

Багато газів, рідин і твердих речовин при взаємодії з водою розчиняються в ній. При цьому утворюється однорідна система. *Розчин* – це гомогенна система, що складається з двох або більшого числа компонентів. Розчини бувають рідкими, твердими або газоподібними. При розчиненні речовин відбуваються два процеси: руйнування структури розчиненої речовини і взаємодія розчинника з частинками розчиненої речовини. Механізм утворення розчинів пояснив Д.І. Менделєєв, який розробив гідратну теорію розчинів. *Розчинення* – це складний фізико-хімічний процес, під час якого відбувається взаємодія між частинками розчинника і речовини, що розчиняється. Розчини бувають насичені, ненасичені і перенасичені.

Насиченим називають такий розчин, який перебуває у динамічній рівновазі з надлишком розчиненої речовини за певної температури: скільки частинок речовини переходить у розчин, стільки ж частинок речовини виділяється з розчину. У ненасиченому розчині міститься менше речовини, ніж у насиченому, а у перенасиченому – більше.

Розчинність речовини виражають максимальним числом грамів речовини, яку можна розчинити у 100 г розчинника з утворенням насиченого розчину за певної температури. За розчинністю у воді всі речовини поділяють на три групи: добре розчинні, малорозчинні і практично нерозчинні. До першої групи належать речовини, які за кімнатної температури розчиняються у кількості, більшій ніж 10 г; до другої – у кількості, меншій, ніж 1 г, до третьої – у кількості, меншій, ніж 0,01 г на 100 г

води. Абсолютно нерозчинних речовин не існує. Навіть скло і метали розчиняються.

У гетерогенній системі існує динамічна рівновага між насиченим розчином малорозчинної речовини і осадом. Наприклад, якщо малорозчинну речовину аргентум хлориду помістити в хімічний стакан, додати води, перемішати, то частина солі розчиниться у воді, а частина – залишиться в стакані. Це означає, що утворився насичений розчин аргентум хлориду (AgCl). Тобто у розчині встановилася динамічна рівновага між осадом (твердою фазою) і розчином (рідкою фазою), що можна виразити таким рівнянням:



осад, тверда фаза розчин, рідка фаза

За законом діючих мас стан цієї насиченої динамічної рівноваги характеризується константою рівноваги процесу переходу електроліту з кристалічного стану, яка називається добутком розчинності:

$$D_{\text{P}_{\text{AgCl}}} = [\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-].$$

Добуток розчинності – це добуток молярних концентрацій йонів у насиченому розчині малорозчинного електроліту за сталої температури і тиску. Величиною добутку розчинності користуються за умови, що розчинність електроліту у воді не більша, ніж 10^{-1} моль/л.

При вивченні якісного аналізу доводиться постійно мати справу з реакціями осадження та розчинення осадів і користуватися добутком розчинності. Правило добутку розчинності (ДР) використовується для з'ясування питання щодо умов осадження йонів у вигляді малорозчинних сполук, для підбору умов переведення малорозчинних осадів у розчин. Його використання дозволяє розв'язати аналітичні питання щодо можливих перетворень одного осаду в інший та необхідної для цього молярної концентрації речовини у розчині. Якщо електроліти мають однотипну формулу, то чим менше значення ДР, тим менша розчинність малорозчинного електроліту. Чим менша тенденція до переходу осаду у розчин, тим менший добуток розчинності, а отже, і розчинність відповідної сполуки.

На розчинність осадів впливає наявність однойменних йонів чи інших сторонніх електролітів, комплексоутворювачів, а також температура, рН середовища і природа розчинника.

В аналітичній хімії використовують розчини різного кількісного складу. Склад розчинів найчастіше виражають через вміст розчиненої речовини, який називається концентрацією розчину. Існують різні способи вираження концентрації розчинів:

1. Масова частка ω (масовий відсоток, відсоткова концентрація), визначається відношенням маси розчиненої речовини $m(x)$ до загальної маси розчину $m_{\text{р-ну}}$;

$$\omega = \frac{m(x)}{m_{p-ny}};$$

$$\omega = \frac{m(x)}{m_{p-ny}} \cdot 100 \% ;$$

$$\omega = \frac{m(x)}{V \cdot \rho}.$$

2. Молярна частка N – це відношення кількості розчиненої речовини $n(x)$ до загального числа молів усіх речовин у розчині $\sum n_i$:

$$N = \frac{n(x)}{\sum n_i}.$$

Масова та молярні частки – безрозмірні величини.

3. Молярна концентрація $C(x)$ визначається як відношення кількості розчиненої речовини $n(x)$ до об'єму розчину V_{p-ny} (моль/л, моль/дм³):

$$C(x) = \frac{n(x)}{V_{p-ny}}.$$

4. Молярна концентрація еквівалента $C\left(\frac{x}{z}\right)$ (нормальна, або еквівалентна концентрація) визначається як відношення числа молів еквівалентів розчиненої речовини $n\left(\frac{x}{z}\right)$ до об'єму розчину V_{p-ny} (моль-екв/л, моль – екв/дм³):

$$C\left(\frac{1}{z}x\right) = \frac{n\left(\frac{1}{z}x\right)}{V_{p-ny}} = \frac{m}{M\left(\frac{1}{z}x\right) \cdot V_{p-ny}}.$$

5. Моляльність (моляльна концентрація) $b(x)$ – кількість розчиненої речовини $n(x)$ в 1 кг розчинника [моль/кг]:

$$b(x) = \frac{n(x)}{m(\text{кг})}.$$

6. Титр розчину – кількість грамів розчиненої речовини, що міститься в 1 мл розчину [г/мл]:

$$T = \frac{m}{V};$$

$$T = \frac{c(N) \cdot E}{1000}.$$

Розчин з відомим титром називається *титрованим*.

Виразити концентрацію через молярну концентрацію еквівалента зручно при титруванні – поступовому додаванні титрованого розчину з одночасним вимірюванням його об'єму. Цей процес широко використовується в об'ємному аналізі, коли необхідно визначити вміст речовини, яка взаємодіє з іншою речовиною, що міститься у титрованому розчині.

Знаючи об'єм розчину невідомої концентрації, можна визначити цю концентрацію, бо добуток об'єму одного розчину на його концентрацію дорівнює добутку об'єму іншого розчину наприкінці титрування (тобто в точці еквівалентності) на його концентрацію:

$$V_{\text{ст.}} \cdot N_{\text{ст.}} = V_x \cdot N_x \text{ звідки } N_x = \frac{V_{\text{ст.}} \cdot N_{\text{ст.}}}{V_x},$$

де $V_{\text{ст.}}$ – об'єм стандартного розчину відомої концентрації $N_{\text{ст.}}$, що знадобився на титрування розчину невідомої концентрації N_x , V_x – об'єм взятого для титрування розчину невідомої концентрації N_x .

Контрольні запитання до модуля I

1. Основні хімічні поняття: атом, молекула, атомна та молекулярна маса.
2. Атомно-молекулярне вчення.
3. Хімічні формули.
4. Хімічні рівняння.
5. Типи хімічних реакцій.
6. Аналітичні реакції.
7. Вимоги до аналітичних реакцій.
8. Основні закони хімії (закон збереження маси речовини, закон сталості складу, закон еквівалентів, закон кратних співвідношень, закон Авогадро, його наслідок).
9. Еквівалентність оксидів, основ, кислот, солей.
10. Будова атома.
11. Поняття: електрон, протон, нейтрон, орбіталі, енергетичні рівні та підрівні, енергетична шкала.
12. Ізотопи, ізобари, ізотони.
13. Будова електронних оболонок атомів.
14. Запис електронних формул атомів.
15. Періодичний закон Д.І. Менделєєва.
16. Періодична система хімічних елементів Д.І. Менделєєва.
17. Хімічний зв'язок. Види хімічного зв'язку: йонний, ковалентний, металічний, координаційний (донорно-акцепторний).
18. Оксиди, їх одержання та властивості.
19. Основи, їх одержання та властивості.
20. Кислоти, їх одержання та властивості.
21. Солі, класифікація, отримання та властивості.
22. Гідроліз солей в аналітичній хімії.
23. Приклади гідролізу солей.
24. Комплексні сполуки (будова, дисоціація, їх значення в аналітичній хімії).
25. Теорія електролітичної дисоціації.
26. Роль дисоціації кислот, основ, солей в аналітичній хімії.
27. Ступінь та константа дисоціації.
28. Дисоціація води. Водневий показник, його роль в аналітичній хімії.
29. Значення буферних розчинів в аналітичній хімії.
30. Окисно-відновні процеси в аналітичній хімії.
31. Розчини. Види розчинів.
32. Розчинність речовин. Добуток розчинності та його використання в аналітичній хімії.
33. Концентрація розчинів.

МОДУЛЬ II

ХІМІЯ ЕЛЕМЕНТІВ

ТЕМА 10. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ЯКІСНОГО АНАЛІЗУ

1. Сутність і завдання аналітичної хімії.

Аналітична хімія – це наука, що вивчає властивості, процеси перетворення речовин із метою встановлення їх хімічного складу.

Будь-яка речовина складається з одного або кількох хімічних елементів, наприклад, алмаз складається з Карбону, вода – з Гідрогену і Оксигену.

Встановити склад речовини означає визначити, які саме хімічні елементи входять до складу речовини. Таке завдання вирішується методами хімічного аналізу.

Проте ці методи дають можливість виявити не лише, елементи, що входять до складу будь-якої речовини, але і кількісні співвідношення її компонентів. Відповідно до цього аналітична хімія поділяється на якісний і кількісний аналіз.

Мета якісного аналізу – визначення елементного складу речовини. При аналізі органічних сполук виявлять безпосередньо окремі хімічні елементи, наприклад, Карбон, Сульфур, Фосфор, Нітроген або функціональні групи. При аналізі неорганічних сполук визначають, які йони, молекули, групи атомів, хімічні елементи складають аналізовану речовину. Визначення складу речовини, що проводиться в розчинах, називають аналізом мокрим шляхом. При цьому застосовують реакції утворення осаду, забарвлених сполук або виділення газу; проводять їх зазвичай у пробірках.

Реакції, здійснювані сухим шляхом (не у розчинах), здебільшого застосовують як допоміжні, передовсім при попередніх випробуваннях. Серед проводжуваних сухим шляхом переважають реакції забарвлення перлів бури. В якісному аналізі використовують також пірохімічні реакції: забарвлювання полум'я в різні кольори леткими солями деяких катіонів.

У хімічному аналізі використовується лише незначна частина того різноманіття реакцій, яке властиве певному йону.

Мета кількісного аналізу – встановлення кількісного співвідношення складових речовини. За його результатами можна визначити константи рівноваги, показник розчинності, молекулярні та атомні маси. Кількісному аналізу зазвичай передують якісний аналіз.

В теперешній час завдання аналізу значно ускладнюються. Постала необхідність визначати не лише хімічні елементи, але і їхні ізотопи. Розширилося само поняття – склад речовини. Воно включає визначення хімічних елементів, функціональних груп, йонів, молекул, ізотопів.

Аналітична хімія – це наука про методи аналізу речовини, засоби визначення складу речовин і певною мірою – їх хімічної структури. Предметом аналітичної хімії є розробка методів аналізу і практичне їх виконання, а також широке дослідження теоретичних основ аналітичних

методів. Сюди відноситься вивчення форм існування елементів та їхніх сполук у різних середовищах і агрегатних станах, визначення складу і стійкості координаційних сполук, оптичних, електрохімічних та інших характеристик речовини, дослідження швидкостей хімічних реакцій тощо.

2. Теоретичні основи якісного аналізу

Аналітичні реакції. Для визначення йонів користуються реакціями, аналітичними сигналами, що супроводяться, приміром, випаданням або розчиненням осаду, зміною забарвлення розчину, виділенням газів, тобто досліджуваний йон переводять у сполуку, зовнішній вигляд і властивості які характерні і добре відомі. Хімічне перетворення, що відбувається при цьому, називається аналітичною реакцією.

Аналітична реакція має відповідати певним вимогам:

1. Створювати зовнішній ефект, який легко спостерігати; змінювати забарвлення; утворювати осад; розчиняти осад у сильних кислотах і лугах; виділяти газ.

2. Протікати досить швидко; бути практично необоротною; досить простою за виконанням.

3. Мати специфічний характер, тобто їх проведенню не повинні протидіяти сторонні йони. Чим менша є кількість йонів взаємодіє певним реактивом, тим більш специфічною є ця реакція.

4. Чутливість – найменша кількість речовин або йонів, яку можна визначити за допомогою тієї чи іншої реакції. Чим менша кількість речовини може бути виявлена за допомогою певного реактиву, тим більш чутливою є.

Чутливість реакції можна охарактеризувати кількісно за допомогою двох показників: досліджуваного мінімуму і граничного розбавлення.

Досліджуваним мінімумом називається найменша кількість речовини або йону, яка може бути виявлена певним реактивом за певних умов.

Граничне розбавлення характеризує найменшу концентрацію речовини (або йона), за якої ще можливо виявити її певним реактивом.

Типи реакцій в якісному аналізі.

Для проведення хімічного аналізу необхідно, щоб речовина або її складові мали хімічні або фізичні властивостями, що називаються аналітичними. Аналітичними властивостями речовин можуть бути: забарвлення, запах, здатність утворювати осад, забарвлені сполуки, гази тощо. Хімічні реакції, при проведенні яких спостерігається аналітичний ефект, називаються аналітичними хімічними реакціями. Для визначення йонів найбільш прийнятні ті реакції, що не відбуваються з іншими йонами, які знаходяться в розчині (вибіркові реакції) і мають достатню чутливість. За технікою виконання аналітичні реакції можна поділити на мікрокристалоскопічні, краплинні, екстракційні, люмінесцентні, реакції забарвлювання полум'я, реакції, що виконуються в пробірках, тощо.

Розглянемо основні типи реакцій:

1. Мікрокристалоскопічні реакції

До цього типу відносять реакції, внаслідок яких утворюються сполуки з характерною формою (мають певну симетрію) і кольором кристалів, які

розглядають під мікроскопом. Мікрокристалоскопічні реакції є високочутливими і специфічними. При їх проведенні частіше використовують складно структурні реактиви, що підвищує характерність кристалів.

2. Краплинні реакції

Реакцію в краплинному аналізі найчастіше проводять на поверхні пористого матеріалу (фільтрувальний папір) або на годинниковому склі, куди по чергово капають краплю аналізованого розчину і краплю реактиву. При цьому з'являється забарвлена пляма. Як реактиви здебільшого використовуються розчини органічних сполук, які дають з досліджуваним йоном, осад або розчинні сполуки з характерним забарвленням.

3. Реакції, що проводяться у пробірці з рівним об'ємом розчину

Таких реакцій виявлення проводиться в об'ємі чимало. Серед них реакції утворення осадів (кольорові і білі), комплексних сполук (розчинні і нерозчинні), окисно-відновні і газо-видільні реакції. Як аналітичні реагенти використовують неорганічні і органічні сполуки. Для виконання реакції в пробірку з 3-5-ма краплями досліджуваного розчину додають кілька крапель допоміжних реактивів (розчини кислот, основ; буферний розчин або розчини маскуючих агентів) для створення оптимальних умов проходження реакції і 2-3 краплі розчину аналітичного реагенту (або кілька кристалів сухої речовини); при необхідності розчин нагрівають.

Реактиви. Реактиви, які використовують для проведення аналітичних реакцій, називають аналітичними реагентами. Вони можуть бути неорганічними або органічними сполуками. Аналітичні реагенти поділять на специфічні, вибіркові, або селективні, і групові.

Специфічні реактиви утворюють характерний осад або забарвлення лише з певним йоном. Наприклад, реактив $K_3[Fe(CN)_6]$ утворює темно-синій осад лише з йонами Fe^{2+} .

Вибіркові, або селективні реактиви реагують з кількома йонами, які можуть належати до однієї або до різних груп. Наприклад, реактив KI реагує з йонами Pb^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} (III група), а також з йонами Hg^{2+} і Cu^{2+} (VI група).

Груповий реактив вступає в реакцію зі всіма йонами певної групи. За його допомогою йони цієї групи можна відокремити від йонів інших груп. Наприклад, груповим реактивом другої аналітичної групи є хлоридна кислота, яка з катіонами Pb^{2+} , Ag^+ , Hg^{2+} утворює білі важкорозчинні осади.

Методи аналізу. Системний і дробовий аналіз

Більшість аналітичних реакцій є недостатньо специфічними і дають схожий ефект з кількома йонами. Тому в процесі аналізу доводиться проводити розділення йонів один від одного. Таким чином, визначення йонів здійснюють за певною послідовністю. Такий метод розділення йонів та їх виявлення носить назву системного ходу аналізу.

Системний хід аналізу заснований на такому способі дослідження, при якому спочатку за допомогою групових реактивів розділяють суміш йонів на групи і підгрупи, а потім у межах цих підгруп характерними реакціями

виявляють кожен йон. Груповими реагентами діють на суміш йонів послідовно і в чітко визначеному порядку.

У ряді випадків вдаються не до системного розділення йонів, а до дробового методу аналізу. Він заснований на виявленні йонів специфічними реакціями, що проводяться в окремих порціях досліджуваного розчину. Наприклад, йон Fe^{2+} можна встановити за допомогою реактиву $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ у присутності будь-яких йонів. Оскільки специфічних реакцій небагато, то протидію сторонніх йонів усувають маскуючими засобами. Наприклад, йон Zn^{2+} можна визначити за наявності Fe^{2+} , залучаючи реактив $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$, який зв'язує йони Fe^{2+} натрієм гідротартратом у безбарвний комплекс.

Дробовий аналіз має низку переваг перед системним ходом аналізу; серед них зокрема:

- можливість виявляти йони в окремих порціях за будь-якої послідовності;
- заощадження часу і реактивів.

Але оскільки специфічних реакцій небагато і вплив більшості протидіючих не можна усунути маскуючими засобами, за присутності в розчині катіонів різних груп, удаються до системного ходу аналізу, визначаючи лише деякі йони дробовим методом.

3. Значення аналітичної хімії і хімічного контролю

Аналітична хімія має важливе наукове і практичне значення. Майже всі основні хімічні закони були відкриті за допомогою методів аналітичної хімії. Склад різних матеріалів, виробів, руд, мінералів, місячного ґрунту, далеких планет і інших небесних тіл встановлений методами аналітичної хімії. Відкриття цілого ряду елементів періодичної системи (аргону, германію та ін.) стало можливим завдяки використанню точних методів аналітичної хімії.

Хімічний аналіз застосовується у багатьох галузях народного господарства, наприклад, у металургії, нафтохімії, на підприємствах основної хімії (добування кислот, лугів, мінеральних добрив), у виробництві органічних продуктів, пластмас, штучних і синтетичних волокон, цементу та інших будівельних матеріалів, вибухових речовин, поверхнево-активних речовин, у переробці жирів, виробленні лікарських препаратів, засобів побутової хімії, парфумерії.

В умовах виробництва за допомогою хімічного контролю здійснюють:

- 1) визначення якості сировини;
- 2) контроль процесу виробництва;
- 3) визначення якості продукції, що виробляється;
- 4) аналіз відходів виробництва з метою їх утилізації;
- 5) охорону довкілля.

4. Класифікація йонів

Хімія елементів розглядається відповідно до положенням елемента в періодичній системі. Аналітичні властивості йонів (катіонів і аніонів) перебувають у логічному зв'язку тісно взаємозв'язаного з властивостями

елементів. В курсі основ аналітичної хімії вивчають властивості катіонів за кислотно-лужною класифікацією.

Кислотно-лужна класифікація катіонів

Група	Катіони	Груповий реактив	Добута сполука	Групова характеристика
I.	K^+ , Na^+ , NH_4^+	Немає		Хлориди, сульфати, гідроксиди, розчинні у воді
II.	Ag^+ , Pb^{2+} , Hg_2^{2+}	2н розчин HCl	Осад $AgCl$, $PbCl_2$, Hg_2Cl_2	Хлориди, не розчинні у воді
III.	Ba^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+}	2н розчин H_2SO_4	Осади $BaSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$	Сульфати не розчинні (або погано розчинні) у воді і кислотах
IV.	Zn^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Sn^{2+} , Sn^{4+} , As^{3+} , As^{5+}	Надлишок 4н розчину NaOH або KOH	$[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Al(OH)_4]^-$, $[Cr(OH)_4]^{2-}$, $[Sn(OH)_4]^{2-}$, $[Sn(OH)_6]^{2-}$, $[As(OH)_4]^-$, $[As(OH)_6]^-$,	Гідроксиди, розчинні у надлишкові луку
V.	Mg^{2+} , Mn^{2+} , Bi^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Sb^{3+} , Sb^{5+}	Надлишок 25% розчину NH_3	Осади $Mg(OH)_2$, $Mn(OH)_2$, $Bi(OH)_3$, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Sb(OH)_3$	Гідроксиди, не розчинні у надлишкові луку
VI.	Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}	Надлишок 25% розчину NH_3	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$,	Амоніакати (гідроксиди), розчинні в надлишкові розчину амоніаку

В основу класифікації аніонів покладено різницю в розчинності солей Ba^{2+} і Ag^+ . Груповий реагент використовується не для виділення певної групи аніонів із розчину, а для установлення наявності аніонів певної групи. За поширеною класифікацією, всі аніони поділяються на три аналітичні групи.

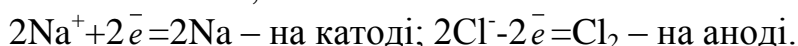
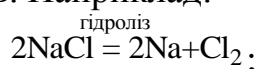
Класифікація аніонів

Група	Аніони	Груповий реактив	Характеристика групи
1.	SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-}	$BaCl_2$ у нейтральному або слаболужному розчині	Солі Ba^{2+} , не розчинні у воді

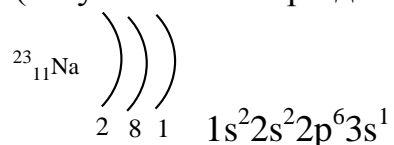
2.	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , S ²⁻	AgNO ₃ у присутності HNO ₃	Солі Ag ⁺ , не розчинні у воді та в розбавленій азотній кислоті
3.	NO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , CH ₃ COO ⁻	Групового реагенту немає	Солі Ba ²⁺ та Ag ⁺ , розчинні у воді

ТЕМА 11. ВЛАСТИВОСТІ ТА ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ s -ЕЛЕМЕНТІВ I, II ГРУП ГОЛОВНИХ ПІДГРУП ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ

У атомах s-металів заповнюється електронами s-підрівень зовнішнього рівня, на якому може перебувати один або два електрони. В періодичній системі всього 14 s-елементів. Вони утворюють I А і II А групи періодичної системи. До неперехідних s-металів належать лужні (Калій, Натрій, Рубідій, Цезій, Францій) і лужноземельні (Кальцій, Барій, Стронцій) метали. Усі вони мають схожі властивості, у вільному стані є типовими металами з високою хімічною активністю і сильними відновниками. Їхні атоми можуть бути лише донорами електронів і виявляють тільки позитивний ступінь окиснення (+1 та +2). Висока хімічна активність лужних і лужноземельних металів зумовлена низькою енергією іонізації, тобто невеликої енергією, що необхідна для відриву валентного електрона від атома. Відновні властивості посилюються у групах зверху вниз, зі зростанням порядкового номера. У природі s-елементи існують тільки у вигляді сполук, головним чином солей: хлоридів, сульфатів, карбонатів, нітратів, гірських порід силікатного типу. Приміром, Натрій входить до складу таких сполук: NaCl – галіт (кам'яна сіль); NaCl·KCl - сильвініт; Na₂SO₄·10H₂O–глауберова сіль; NaNO₃– чилійська селітра; Na₂CO₃·10H₂O–кристалічна сода та ін. Добувають лужні і лужноземельні метали у вільному стані електролізом розплавів солей або гідроксидів. Наприклад:



Властивості. За фізичними властивостями лужні і лужноземельні метали м'які, легко ріжуться ножом, на свіжому зрізі сріблястого кольору, легкі, легкоплавкі, мають високу електро- і теплопровідність, розчиняються у ртуті з утворенням амальгам. Хімічні властивості s- елементів, як і всіх інших, залежать від будови атома. Наведемо як приклад будову атома Натрію та Кальцію (базуючись на періодичній системі):



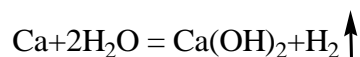
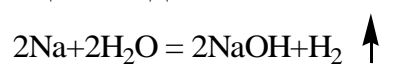
У Натрію валентний електрон перебуває на 3s¹ – атомній орбіталі, ступінь окиснення елемента + 1. У Кальцію – на 4s² атомній орбіталі, ступінь окиснення елемента + 2.

Лужні та лужноземельні метали мають такі основні хімічні властивості (на прикладі Натрію):

Взаємодія з неметалами:

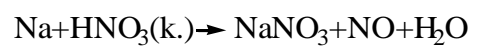
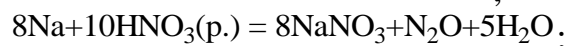
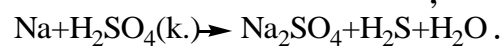
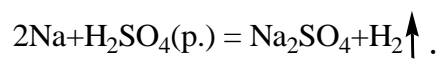
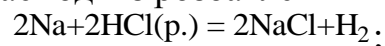
- $2\text{Na} + \text{H}_2 \xrightarrow{350^\circ\text{C}} 2\text{NaH}$ натрію гідрид,
 $\text{NaH} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$ натрію гідроксид;
 $\text{Ca} + \text{H}_2 \xrightarrow{350^\circ\text{C}} \text{CaH}_2$ кальцію гідрид;
 $\text{Ca} + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\uparrow$ кальцію гідроксид;
- $4\text{Na} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{кімн } t^\circ\text{C}} 2\text{Na}_2\text{O}$ натрію оксид;
 $\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$ натрію гідроксид;
 $2\text{Ca} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{кімн } t^\circ\text{C}} 2\text{CaO}$ кальцію оксид;
 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ кальцію гідроксид;
- $2\text{Na} + \text{O}_2 \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Na}_2\text{O}_2$ натрію пероксид;
- $2\text{Na} + \text{Br}_2 = 2\text{NaBr}$ натрію бромід; в атмосфері хлору і фтору натрій самозагорається;
- $2\text{Na} + \text{S} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} \text{Na}_2\text{S}$ натрію сульфід;
- $6\text{Na} + \text{N}_2 \xrightarrow{1500^\circ\text{C}} 2\text{Na}_3\text{N}$ натрію нітрид;

Реакція з водою:

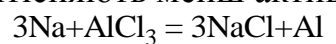


При додаванні фенолфталеїну розчин забарвлюється в малиновий колір внаслідок лужного середовища розчину.

Взаємодія з розбавленими і концентрованими кислотами:



Витісняють менш активні метали з солей



Найважливішими сполуками лужних і лужноземельних металів є оксиди, гідроксиди, солі. Оксиди (Na_2O , K_2O , CaO , BaO) виявляють хімічні властивості основних оксидів. Гідроксиди лужних і лужноземельних металів також розчиняються у воді і називаються лугами (NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$). Вони виявляють основні властивості.

Для NaOH характерні такі основні хімічні властивості:

Взаємодія з кислотними і амфотерними оксидами, кислотами, солями, здатність поглинати воду та ін.

- 1) $\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{NaHCO}_3$;
- 2) $2\text{NaOH} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$;
- 3) $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$;
- 4) $2\text{NaOH} + \text{ZnCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{Zn}(\text{OH})_2$;
- 5) $\text{NaOH} + n\text{H}_2\text{O} = \text{NaOH}n\text{H}_2\text{O}$.

Застосування і значення.

Лужні метали застосовуються як у промисловості, так і у хімічних лабораторіях, зокрема, для синтезів. Значні кількості Натрію використовують при виробленні сплаву Na_4Pb , з якого отримують тетраетилсвинець $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ - «антидетонатор бензинового палива». Літій, Натрій і Кальцій використовують як компоненти м'яких підшипникових сплавів. Гідроксиди лужних металів – сильні основи, добре розчиняються у воді.

Літій – найлегший метал, застосовується у виробництві термоядерної зброї (воднева бомба), для підвищення твердості сплавів, у фармацевтичній промисловості, в літєвих акумуляторах, які складовими кардіостимуляторів. Солі Літію застосовують для підвищення твердості і хімічної стійкості скла.

Калію гідроксид застосовують у виробництві рідкого мила і скла; натрію гідроксид використовується для виробництва паперу, синтетичних тканин, мила, для очищення нафтопроводів, у лужних акумуляторах. Натрію хлорид – продукт харчування і сировина для отримання натрію та його сполук; застосовується в медицині для приготування фізіологічних розчинів. Натрію карбонат використовують для виробництва паперу, мила і скла. Натрію гідрокарбонат (питна сода) застосовують у медицині, кулінарії, виробництві мінеральних вод, у вогнегасниках. Калію карбонат (поташ) незамінний при виробництві рідкого мила і скла.

Кальцій у вигляді чистого металу застосовують як відновник U, Th, Cr, V, Zr, Cs, Rb і деяких рідкоземельних металів із їхніх сполук. Його використовують для видалення сірки з нафтопродуктів, зневоднення органічних рідин. Сполуки Кальцію мають важливе значення в народному господарстві. Це і кальцій карбонат CaCO_3 (крейда, мармур, вапняк), і гіпс (кристалогідрат) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і кальцій хлорид CaCl_2 , який використовують у медицині, тощо. Стронцій незамінний при виготовленні люмінофорів і фотоелементів. Стронцій оксид входить до складу деяких оптичних стекел і оксидних катодів електронних ламп. Сполуки Стронцію забарвлюють полум'я в інтенсивний вишнево-червоний колір, завдяки чому деякі з них використовують у піротехніці. Стронцій карбонат додають до складу стійкої до атмосферних впливів глазурі та емалей для покриття фарфору, сталей і жароміцних сплавів. Хромат SrCrO_4 – стійкий пігмент, який застосовують для виготовлення художніх фарб. Стронцієві солі жирних кислот ("стронцієве мило") використовують для виготовлення спеціальних консистентних мастил. Сплави барію з нікелем застосовують для виготовлення електродів запальних свічок двигунів і в радіолампах; пероксид

BaO₂ – для отримання водню пероксиду, вибілювання шовку і рослинних волокон, як дезінфікуючий засіб. За допомогою барій сульфід BaS видаляють волосняний покрив зі шкір. Забарвлені солі барію - хромат BaCrO₄ (жовтий) і манганат BaMnO₄ (зелений) слугують пігментами при виготовленні фарб. Нерозчинний барій сульфат нетоксичний і застосовується як контрастна маса при рентгенологічному дослідженні шлунково-кишкового тракту. Барій карбонат широко використовують у боротьбі з гризунами.

Аналітичні реакції s-металів

Катіони s-елементів не мають загального (групового) реактиву, тому їх досить складно виявити, і якщо кальцій, барій, магній, здатні утворювати нерозчинні осадки з такими аніонами, як карбонат-йон, то натрій і калій осаджують лише специфічними комплексними реагентами.

Умовно групу s-елементів можна поділити на аналітичні групи:

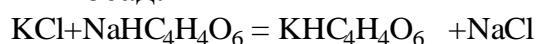
I аналітична група: Літій, Натрій, Калій, Рубідій, Цезій. Солі катіонів I аналітичної групи розчинні у воді, тому ця група не має групового реактиву.

III аналітична група: Кальцій, Стронцій, Барій.

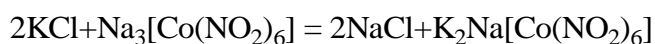
Катіони третьої групи утворюють малорозчинні (CaSO₄) або нерозчинні осадки (SrSO₄, BaSO₄) сульфатів. Груповим реагентом катіонів III аналітичної групи є розчин сульфатної кислоти, з якою сполуки утворюють осадки.

Катіони лужних і лужноземельних металів визначають за допомогою якісних реакцій. Солі калію забарвлюють полум'я газового пальника в блідо-фіолетовий колір, солі натрію – в жовтий, солі кальцію – в цегляно-червоний, солі барію – в жовто-зелений, солі стронцію – в карміново-червоний колір.

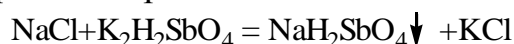
Натрій гідротартрат утворює з розчинами солей калію білий кристалічний осад:



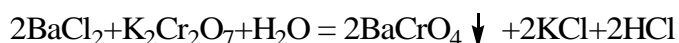
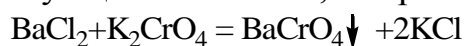
Натрій гексанітро(III)кобальтат із катіоном K⁺ утворює жовтий осад натрію-калію кобальтат:



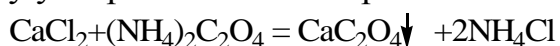
Калій дигідроантимонат із катіоном Na⁺ утворює білий кристалічний осад натрію дигідроантимонат:



Катіони барію з хроматом і дихроматом утворюють жовтий осад, не розчинний у оцтовій кислоті, але розчинний у сильних кислотах:



Катіони кальцію виявляють реакцією взаємодії їх з амоній оксалатом, при цьому утворюється білий кристалічний осад:



Мікрокристалічні реакції. Катіони калію з натрій-плюмбум гексанітро(II)купратом Na₂Pb[Cu(NO₂)₆] утворюють кубічні кристали чорного або коричневого кольору.

Катіони натрію з ураніацетатом $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$ утворюють правильної тетраедричної або октаедричної форми кристали натрій ураніацетат. Катіони кальцію з сульфат-аніонами утворюють осад $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, який являє собою голчасті кристали у вигляді пучків або зірочок.

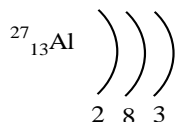
ТЕМА 12. ВЛАСТИВОСТІ ТА ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ НЕПЕРЕХІДНИХ p-МЕТАЛІВ III, IV ГРУП

При переході від s-металів до p-металів зростає число електронів на зовнішньому енергетичному рівні атомів за рахунок заповнення ними p-підрівня. Це призводить до зниження відновлювальної активності елементів і втрати деякими із них характерних для металів властивостей: м'якості, легкоплавкості. У періодичній системі налічується 30 p-елементів, у них валентні s- і p- електрони зовнішнього енергетичного рівня. Вищий позитивний ступінь окиснення дорівнює номеру групи, в якій знаходяться цей елемент.

Багато p-металів IIIA і IVA груп (Алюміній, Станом, Плюмбум) мають схожих властивостей, тому розглянемо їх на прикладі Алюмінію та його сполук. Алюміній є найбільш поширеним у природі металом; у земній корі його міститься приблизно 8,7%. Це досить активний метал, тому зустрічається тільки у вигляді сполук. Відомо близько 250 руд алюмінію, наприклад, боксити – $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; глинозем – Al_2O_3 ; корунд – Al_2O_3 ; криоліт – $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$.

За фізичними властивостями Алюміній – це сріблясто-білий метал, має високу тепло- і електропровідність. Сплави його з іншими металами міцні і легкі. За хімічними властивостями Алюміній дуже активний метал. У ряді напруг він розташований після лужних і лужноземельних металів, однак на повітрі швидко покривається захисною оксидною плівкою, а у воді – гідроксидною.

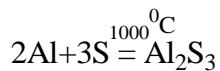
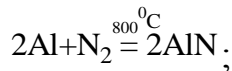
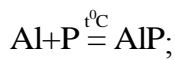
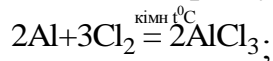
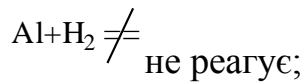
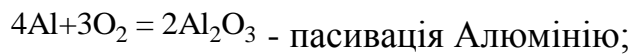
Властивості Алюмінію залежать від будови атома, яку можна описати, виходячи з положення його в періодичній системі.



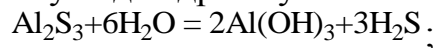
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Валентні електрони розташовані на $3s^2 3p^1$ – атомних орбіталях (незбуджений стан атома), на $3s^1 3p^2$ – атомних орбіталях (збуджений стан атома). У незбудженому стані атома неспареним є один p-електрон, але сполуки зі ступенем окиснення +1 дуже нестійкі, тому для Алюмінію характерний ступінь окиснення +3. Переважно однакові хімічні властивості мають p-метали Алюміній, Станум, Плюмбум. Розглянемо їх на прикладі Алюмінію та його сполук.

Алюміній виявляє такі хімічні властивості:

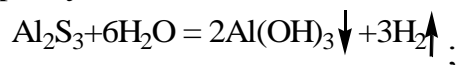
1) взаємодіє з неметалами:



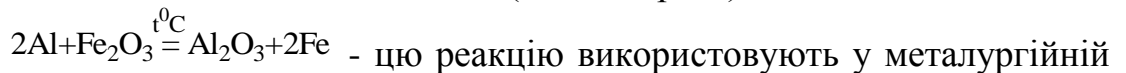
- ця сіль існує тільки в сухому вигляді, бо при розчиненні у воді гідролізується:



2) реагує з водою:



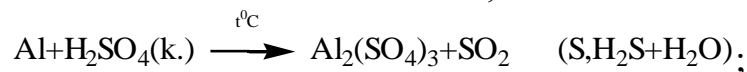
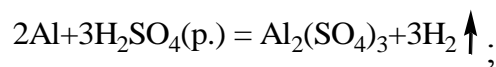
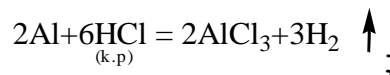
3) витісняє деякі метали з оксидів (алюмотермія):



промисловості;

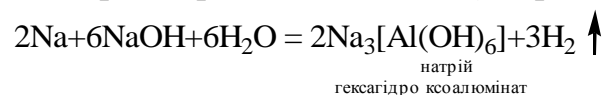
4) алюміній має амфотерні властивості:

а) взаємодіє з кислотами:



б) взаємодіє з лугами:

Суміш порошку алюмінію з магнітним залізняком (Fe_3O_4) – терміт – при горінні досягає температури 3500°C , при якій плавиться залізо, це використовується при зварюванні металів (наприклад, рейок).



натрій
гексагідро ксоалюмінат

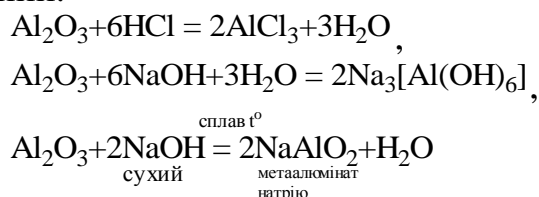
Застосування алюмінію

Алюміній входить до складу різних сплавів, наприклад, дюралюмінію – $\text{Al}(94\%) + \text{Cu} + \text{Mg} + \text{Mn} + \text{Fe} + \text{Si}$; силуміну – $\text{Al} + \text{Si}$; магналію – $\text{Al} + \text{Mg}$ та ін., які використовуються для виготовлення корпусів штучних супутників Землі й космічних кораблів, у авіа- та автопромисловості, кораблебудуванні. Його використовують при виготовленні електричних дротів, посуду; для покриття металічних виробів з метою захисту від корозії (алітирування); як відновник при виплавлянні металів із руд (алюмотермія); для виготовлення фольги, що використовується у радіотехніці та для пакування харчових продуктів.

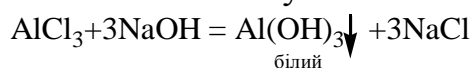
Із магналію (сплав магнію з алюмінієм) виготовляють консервні банки; гофрованими листами алюмінієвих сплавів покривають дахи будинків, будують складські приміщення.

Сполуки алюмінію досить широко використовуються в косметичних засобах: стеарат і силікати алюмінію як наповнювачі при виготовленні пудр і помад; кристалогідрат хлориду алюмінію входить до складу практично всіх дезодорантів.

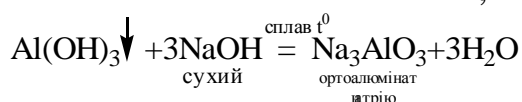
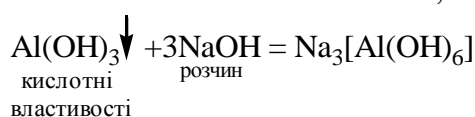
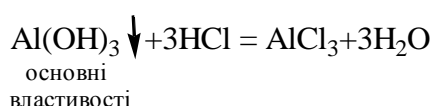
Найважливішими сполуками алюмінію є оксиди, гідроксиди, солі. Оксид Al_2O_3 (α - форма), глинозем – аморфний, легко поглинає воду, амфотерний:



Метаалюмінати – це солі похідні метаалюмінієвої кислоти – $NaAlO_2$. Al_2O_3 у воді не розчиняється, гідроксиди добувають непрямим шляхом. Оксид Al_2O_3 (γ - форма) – корунд, стійкий до дії кислот і лугів навіть за високої температури, має високу міцність. Корунд, забарвлений у синій колір, називають сапфіром, а у червоний – рубіном, а з домішками – наждаком. Синтетичні корунди забарвлюють оксидом хрому (червоні), оксидами титану і заліза (сині), тощо, використовуються як прикраси. Наждак необхідний для виготовлення точильного обладнання, для шліфування металів та ін. Алюміній гідроксид $Al(OH)_3$ отримують реакцією між сіллю алюмінію і лугом:



$Al(OH)_3 \downarrow$ – амфотерний гідроксид, тобто розчиняється як у кислотах, так і в лугах:



Na_3AlO_3 – ортоалюмінієва кислота. Алюміній гідроксид поглинає різні речовини; застосовується для очищення води.

Солі алюмінію. Алюміній хлорид $AlCl_3$ – каталізатор в органічному синтезі. Алюмокалієві галуни (квасці) $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ – використовують у шкіряній промисловості для дублення шкір, як протраву при фарбуванні бавовняних тканин, як кровоспинний засіб у медицині. Тканини і деревину просушують галунами для надання їм вогнестійких властивостей. Алюміній сульфат $Al_2(SO_4)_3$ є коагулянтom при очищенні водопровідної води, його

використовують у виробництві паперової промисловості. Алюміній ацетат $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ застосовують як протрава бавовняних тканин. Сполуки алюмінію необхідні у виробництві фарфору (глина, кварц, польовий шпат, цемент).

Застосування і значення р- металів

Станум (лат. Stannum), Sn, хімічний елемент IV групи періодичної системи Менделєєва; атомний номер 50, атомна маса 118,69; білий блискучий метал, важкий, м'який і пластичний.

Відповідно до конфігурації зовнішніх електронів атома $5s^25p^2$ Станум має два ступеня окиснення: +2 і +4; останній стійкіший; сполуки Sn (II) - сильні відновники. Сухим і вологим повітрям при температурі до 100 °C олово практично не окиснюється: його оберігає тонка, міцна і щільна плівка SnO_2 . Олово стійке до холодної і киплячої води.

До 40% олова витрачається на лудіння консервної жерсті. Оксид SnO_2 застосовують для виготовлення жаростійких емалей і глазурі. Сіль - натрій станіт $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ використовують у протравному фарбуванні тканин. Кристалічний SnS_2 ("сухозлотне золото") входить до складу фарб, що імітують позолоту.

Бісмут (лат. Bismuthum), Bi, хімічний елемент V групи періодичної системи Менделєєва; атомний номер 83, атомна маса 208,980; сріблясто-сірий метал із рожевим відтінком.

Значна кількість Бісмуту є складовою легкоплавких сплавів, які використовують у зуболікарському протезуванні. Сполуки Бісмуту застосовуються у скловарінні (збільшують коефіцієнт заломлення) і кераміці (створюють легкоплавкі емалі). Розчинні солі Бісмуту отруйні, за характером дії аналогічні Меркурію.

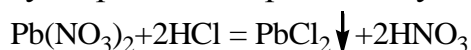
Плюмбум (лат. Plumbum) Pb – елемент IV групи, головної підгрупи 6-го періоду періодичної системи Д. І. Менделєєва, атомний номер 82, атомна маса 207,19; важкий метал блакитно-сірого кольору, дуже пластичний, м'який (ріжеться ножом, дряпається нігтем). На повітрі швидко покривається тонким прошарком оксиду, що захищає його від подальшого окиснення.

У електрохімічному ряді напруги Плюмбум знаходиться безпосередньо перед Гідрогеном. Розбавлена хлоридна і сульфатна кислоти майже не діють на нього внаслідок малої розчинності PbCl_2 і PbSO_4 . Він легко розчиняється в нітратній кислоті. Ступінь його окиснення +2, а також +4. Сполуки Pb^{+4} значно менш стійкі. Самородний Плюмбум зустрічається рідко, найбільш важливий мінерал — галеніт (свинцевий блиск) PbS .

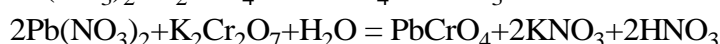
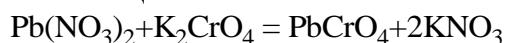
Свинець добре поглинає γ - та рентгенівські промені, завдяки чому його застосовують для захисту від їх дії (контейнери для зберігання радіоактивних речовин, апаратура рентгенівських кабінетів, тощо. PbO додають у кристаль і оптичне скло для отримання матеріалів із високим показником заломлення. Сурик, хромат (жовтий крон) плюмбум карбонат (свинцеві білила) - застосовують як пігменти.

Аналітичні реакції йонів р-металів

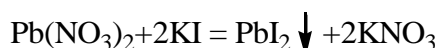
Катіони Pb²⁺ належать до II аналітичної групи. Цю групу катіонів можна виявити в розчинах груповим реагентом – 2н НСІ. Із хлоридною кислотою вони утворюються осади. Катіони Pb²⁺ при взаємодії з хлоридною кислотою утворює важкорозчинні у воді і в розбавлених кислотах осади:



Хімічний аналіз катіонів цієї групи є суттєвим у визначенні гігієнічних властивостей гончарних виробів, у якості скла, харчових продуктів. Катіони Pb²⁺ виявляють якісними реакціями. Калію хромат K₂CrO₄ та калію дихромат K₂Cr₂O₇ утворюють із катіонами Pb²⁺ жовтий осад плюмбум хромат, який не розчиняється в ацетатній кислоті:



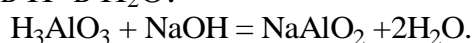
З калієм йод катіони Pb²⁺ утворюють жовтий осад, який під час нагрівання розчиняється в оцтовій кислоті, а при охолодженні випадають золотисті кристали. Цією реакцією відкриваються Pb²⁺ у присутності всіх інших катіонів:



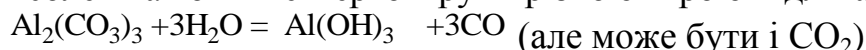
Катіони Al³⁺, Sn²⁺ належать до IV аналітичної групи. Елементи цієї групи, їх оксиди і гідроксиди розчиняючись і в кислотах і в лугах виявляють амфотерний характер. Кислота пригнічує дисоціацію гідроксиду за кислотним варіантом і зв'язує йони OH⁻ у майже не дисоційовані молекули води. Тому рівновага зміщується зліва направо:



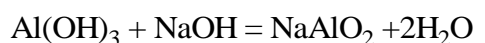
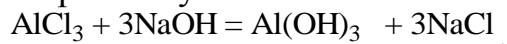
Сильні луги пригнічують дисоціацію за типом основи і одночасно зв'язують H⁺ в H₂O:



Алюмінати стійкі тільки у присутності надлишку гідроксидів. Більшість солей катіонів четвертої групи різною мірою підлягають гідролізу:



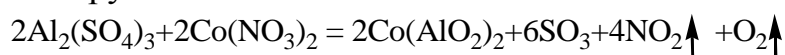
Амфотерний характер цих катіонів дозволяє використовувати надлишок лугу як груповий реактив на IV групу катіонів. Гідроксиди NaOH, KOH із катіонами IV групи утворюють гідроксиди, які розчиняються в надлишкові реагенту:



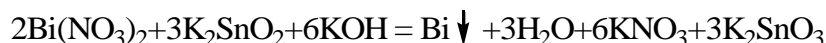
Катіони Bi³⁺ належать до V аналітичної групи, характерною особливістю катіонів цієї аналітичної групи є здатність утворювати в лужному середовищі нерозчинні основи, які під дією кислот розчиняються. Тому груповим реагентом на V групу катіонів є луги.

Катіони алюмінію з алізарином (1,2–диоксиантрахіноном C₂₄H₆O₂OH) утворюють в аміачному середовищі нерозчинні сполуки яскраво-червоного кольору (алюмінієвий лак). Алюмінон з Al³⁺ утворює комплексну сполуку червоного кольору.

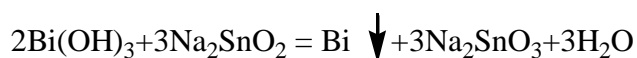
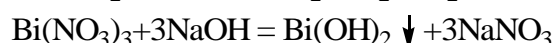
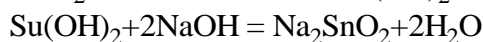
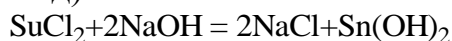
Розчин кобальту нітрату з катіонами Al^{3+} утворює алюмінат кобальту синього кольору:



Катіони Sn^{2+} при взаємодії з солями вісмуту утворюють чорний бархатистий осад металічного вісмуту:



Якісною на Bi^{3+} є реакція відновлення катіонів до металічного вісмуту (чорний осад):



ТЕМА 13. ВЛАСТИВОСТІ ТА ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ ПЕРЕХІДНИХ d -МЕТАЛІВ

У перехідних d-металів заповнюється електронами d-підрівень передостаннього рівня. На зовнішньому рівні вони мають, зазвичай, по 2 електрони (s^2). У дев'яти d- елементів: Ніобію, Хрому, Молібдену, Рутенію, Радію, Платині, Купруму, Аргентуму і Ауруму внаслідок “провалу” одного електрона на зовнішньому рівні залишається по одному s-електроніві. У атома Паладію спостерігається “подвійний провал” електронів, і зовнішній рівень їх не містить електронів (s^0). Усі d-елементи – метали. В їхніх атомах валентними є s-електрони останнього і частина d-електронів передостаннього енергетичного рівня. Вищий позитивний ступінь окиснення атомів відповідає, як правило, номеру групи. Винятками є Аурум (III) і Купрум (II). У періодичній системі налічується натепер 38 d-елементів. Усі вони розміщуються в побічних підгрупах I – VIII груп. У четвертому, п'ятому і шостому періодах знаходиться по 10 d-елементів, які утворюють “вставні декади”, а в сьомому періоді – тільки 8 d-елементів.

Чимало схожих між собою властивостей мають d – метали. Тому розглянемо їх на прикладі Хрому, Мангану, Ферум та їх сполук.

Характеристика Хрому – перехідного d-металу VI В групи

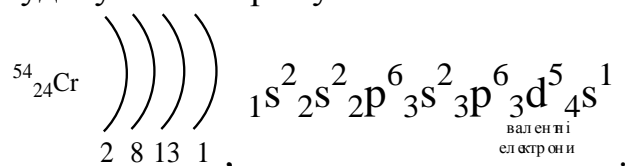
У вільному стані в земній корі хром не існує. Найважливіші руди хрому такі: $Fe(CrO_2)_2$ або $FeO \cdot Cr_2O_3$ – хромистий залізняк; $PbCrO_4$ – крокоїт.

Чистий хром добувають алюмотермічним методом:



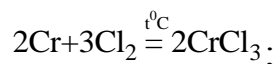
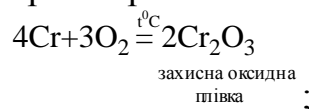
Хром – це тугоплавкий, ковкий, тягучий метал сіро-стального кольору. На холоді хром – інертний елемент. Атом Хрому набуває електронної конфігурації d^5s^1 внаслідок “провалу” одного s – електрона. Максимальний ступінь його окиснення +6, але стійкістю визначаються також сполуки хрому

зі ступенем окиснення +3. Використовуючи періодичну систему, можна описати будову атома Хрому:

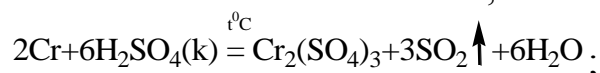
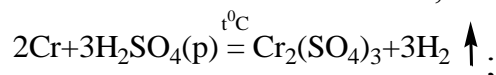
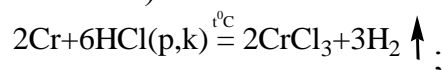


Для Хрому характерні такі хімічні властивості:

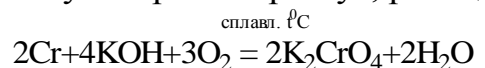
1) при нагріванні взаємодіє з неметалами.



2) має амфотерні властивості, але на холоді не реагує з нітратною кислотою і навіть із “царською горілкою” (суміш концентрованих нітратної і хлоридної кислот).



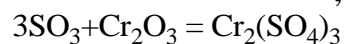
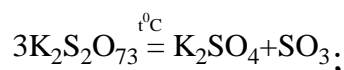
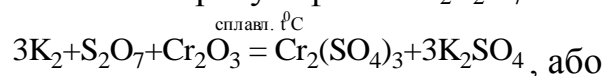
Реакції з HNO_3 протікають дуже слабко, оскільки хром пасивується. З розчинами лугів хром не реагує, реакція відбувається тільки при сплавленні:



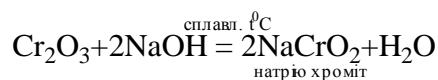
Хром, Нікол і Кобальт використовують у виготовленні різних сплавів для реактивної техніки, які витримують високі температури, а також у виплавлянні високостійких жаро-, кислотостійких (1 – 2% хрому) і нержавіючих сталей (12% Хрому). Хромування захищає сталі і залізни поверхні від корозії. Сплав хрому з нікелем і залізом (ніхром) має великий електричний опір і використовується для виготовлення спіралей електронагрівальних приладів.

Сполуки Хрому (властивості, застосування)

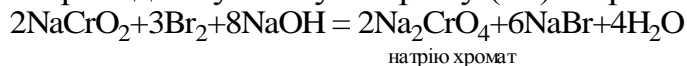
Найважливішими сполуками хрому є оксиди, гідроксиди і солі. Cr_2O_3 – “зелений крон”, яким забарвлюють скло, фарфор. Він має амфотерні властивості. З кислотами не реагує, а основний характер виявляє при сплавленні з калій піросульфатом $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$:



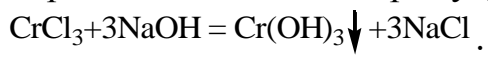
Кислотні властивості хрому (III) оксид виявляє при сплавленні з лугами:



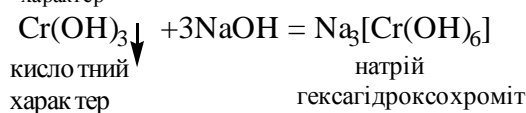
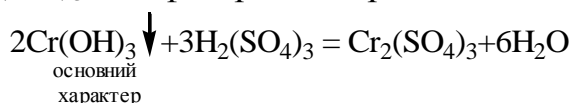
Під дією сильних окисників у лужному середовищі сполуки хрому (III) – хроміти переходять у сполуки хрому (IV) – хромати.



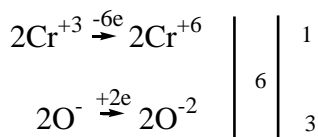
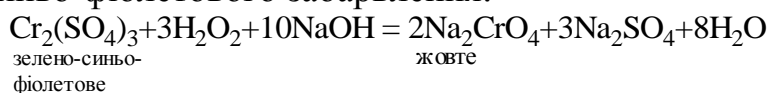
Хром (III) оксид із водою не реагує, тому відповідний йому $\text{Cr}(\text{OH})_3$ отримують реакцією між сіллю хрому (III) і лугом:



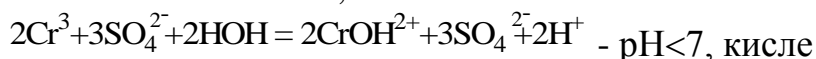
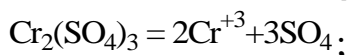
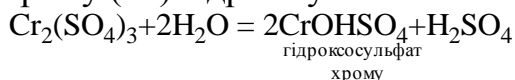
$\text{Cr}(\text{OH})_3$ – амфотерний гідроксид:



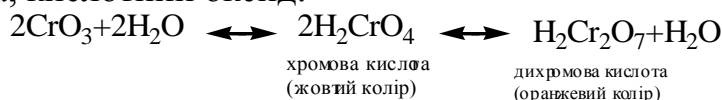
$\text{Cr}(\text{III})$ у лужному середовищі має відновні властивості; солі набувають зелено-синьо-фіолетового забарвлення:



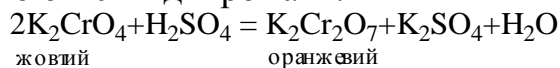
Солі хрому (III) гідролізуються:



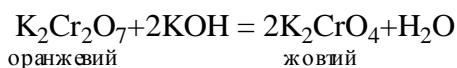
Сполуки хрому є отруйними! Хромові галуни (квасці) $\text{K} \cdot \text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ використовують у шкіряній промисловості для обробки шкіри і в технічній промисловості. CrO_3 – темно-червона кристалічна речовина, кислотний оксид:



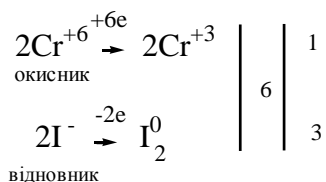
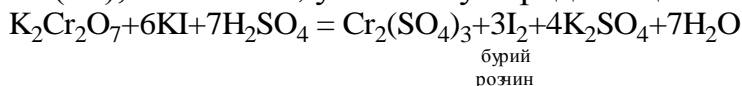
Солі хромової кислоти називають хроматами, наприклад, Na_2CrO_4 – натрій хромат, K_2CrO_4 – калій хромат. Хромати в кислому середовищі перетворюються в дихромати:



Солі дихромової кислоти називають дихроматами: $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – натрій хромат, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – калій хромат. Дихромати в лужному середовищі перетворюються в хромати:



Хром (VI), тобто Cr⁺⁶, у кислому середовищі має окисні властивості:

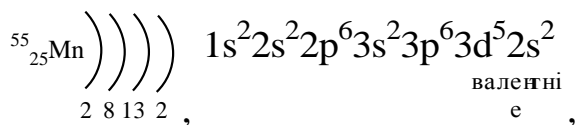


Хромати і дихромати токсичні для людей і тварин. ВаCrO₄ і РbCrO₄ використовують для виробництва мінеральних фарб. Калій дихромат K₂Cr₂O₇ застосовують в аналітичній хімії для аналізу якості харчових продуктів.

Характеристика Мангану – перехідного d-металу VII В групи: поширення в природі, добування, властивості, застосування

У вільному стані Манган не існує. Він є складовою різних руд, наприклад: MnO₂·H₂O – піролюзит; Mn₂O₃ – брауніт; MnO·Mn₂O₃ – гаусманіт; MnCO₃ – марганцевий шпат. У чистому вигляді його добувають методом алюмотермії техн. процес

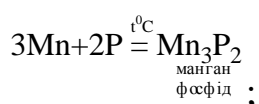
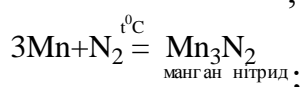
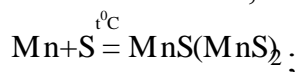
$$\text{Mn}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} = \text{Al}_2\text{O}_3 + \underline{\text{Mn}}$$
– 94%-ної чистоти, а також електролізом розплавів солей MnCl₂ або MnSO₄ (99,9%-ної чистоти). Манган – це сріблясто-білий крихкий, твердий метал, який на повітрі покривається захисною оксидною плівкою. Атом Мангану має таку будову (з періодичної системи):



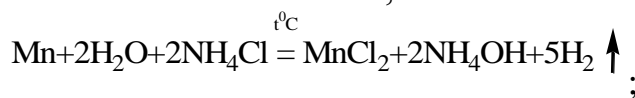
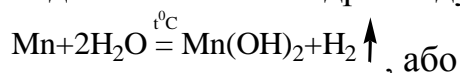
Манган утворює хімічні зв'язки за рахунок s-електронів зовнішнього і d-електронів передостаннього енергетичного рівня. Манган у сполуках може мати ступені окиснення від +1 до +7, але з +1 і +5 – сполуки Мангану нестійкі. Вищий ступінь окиснення +7 відповідає номеру групи, в якій перебуває елемент. У нижчих ступенях окиснення Манган виявляє основні властивості, у проміжних – амфотерні, у вищих – кислотні. У подрібненому стані і за підвищеної температури це доволі активний хімічний елемент. Для нього характерні такі хімічні властивості:

1) взаємодіє з неметалами:

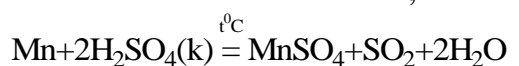
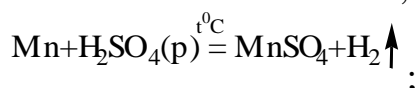
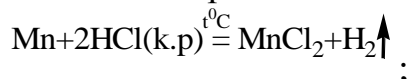
Mn+O₂= MnO₂ - на повітрі покривається оксидною захисною плівкою.
$$\text{Mn} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{t^{\circ}\text{C}} \text{MnCl}_2$$
 ;



2) легко розчиняється у воді за присутності хлориду амонію, який гальмує осадження манган гідроксиду:

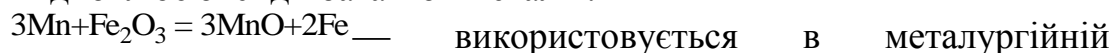


3) взаємодіє з розбавленими і концентрованими кислотами:



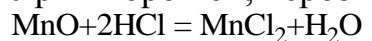
Холодна нітратна і сульфатна кислоти пасивують Манган:
 $\text{Mn} + 4\text{HNO}_3(\text{k}) = \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

4) відновлює оксиди багатьох металів:

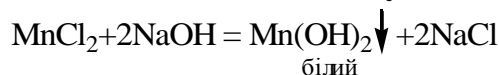


промисловості при плавленні сталей.

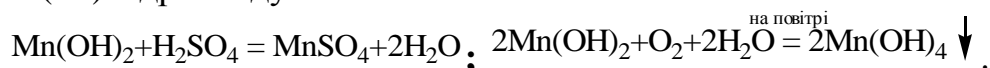
Найважливішими сполуками Мангану є оксиди, гідроксиди, солі. MnO – зелено-сірий порошок, нерозчинний у воді, має основний характер:



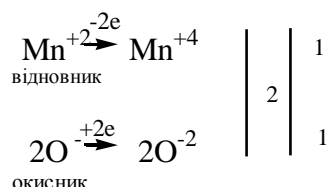
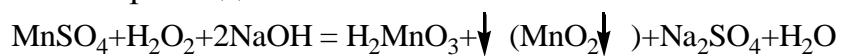
Остільки MnO у воді не розчиняється, то гідрат цього оксиду добувають взаємодією солей із лугами. Наприклад:



Манган (II) гідроксид має основний характер, а на повітрі окиснюється до Манган (IV) гідроксиду:

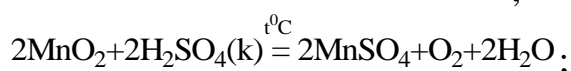
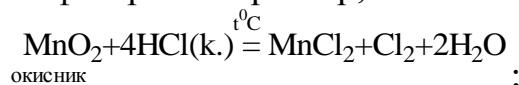


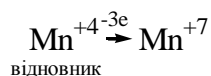
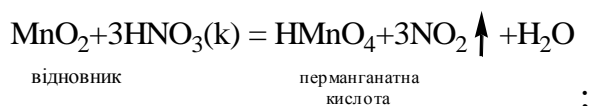
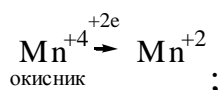
Сполуки Мангану (II), тобто зі ступенем окиснення +2, мають відновні властивості. Наприклад:



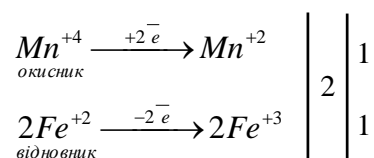
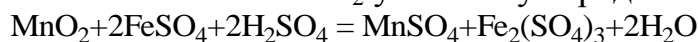
$\text{H}_2\text{MnO}_3 \downarrow$ - манганітна кислота, її солі – манганіти.

Манган (IV) оксид MnO_2 – тверда темно-сіра речовина, нерозчинна у воді, має амфотерний характер, виявляє і окисні і відновні властивості:

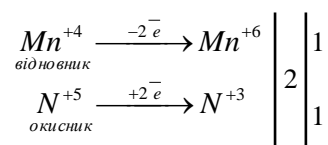
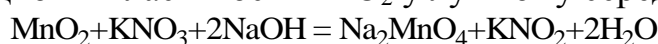




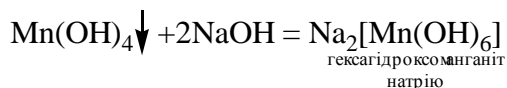
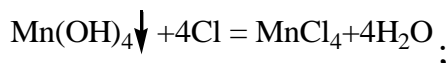
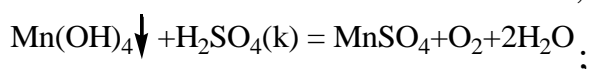
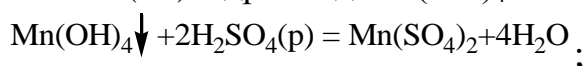
Окисні властивості MnO_2 у кислому середовищі:



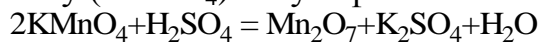
Відновні властивості MnO_2 у лужному середовищі:



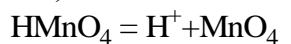
Манганан (IV) гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_4$ має амфотерні властивості:



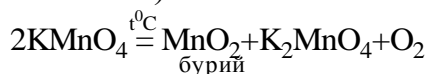
H_4MnO_4 – ортоманганітна кислота (Mn^{+4}), H_2MnO_3 – метаманганітна кислота (Mn^{+4}), H_2MnO_4 – манганатна кислота (Mn^{+6}); солі називаються манганатами. Наприклад: K_2MnO_4 – калій манганат, Na_2MnO_4 – натрій манганат. Mn_2O_7 – рідина. Його можна добути за взаємодії калій перманганату (KMnO_4) із сульфатною кислотою:



За взаємодії мангану (VII) оксиду з водою утворюється перманганатна (марганцева) кислота HMnO_4 . Це сильна кислота, яка дисоціює на йони:

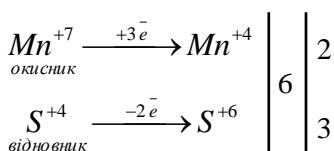
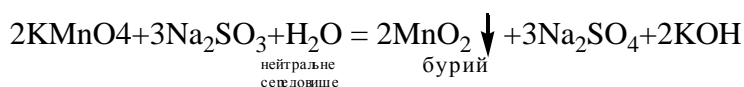
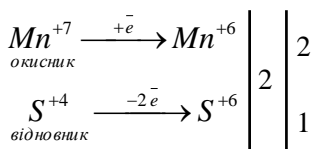
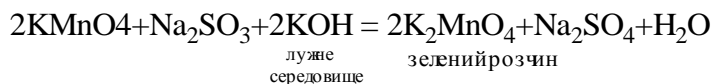
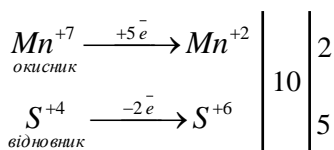
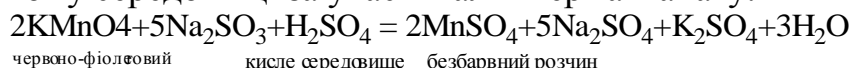


Солі перманганатної кислоти називаються перманганатами (KMnO_4 – калій перманганат):

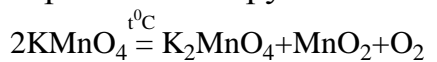


KMnO_4 – сильний окисник, окисні властивості якого залежать від рН середовища. Найкраще вони виявляються в кислому середовищі, що широко використовується в аналітичній хімії для визначення якості харчових продуктів, зокрема, вмісту деяких металів, нітритів, вуглеводів тощо. Нижче

наведені приклади окисно-відновних реакцій у кислому, лужному і нейтральному середовищі за участі калій перманганату:

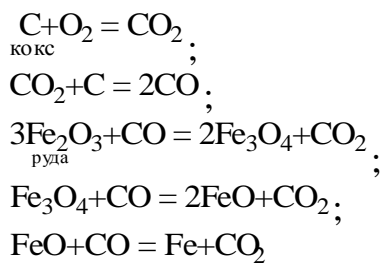


Манган застосовують в металургії для легування сталей. Спеціальні сталі містять до 20% Mn, їх використовують у виготовленні залізничних рейок та ін. Дзеркальний чавун містить 15-20% Mn. Цей метал входить до складу багатьох сплавів (манганіт, бронза, латунь). Калій перманганат використовують для відбілювання вовни, освітлення олій, окиснення різних речовин, отримання хлору і кисню в лабораторній практиці:



Характеристика Ферум – перехідного d-металу VIII В групи: поширення в природі, добування, властивості, застосування.

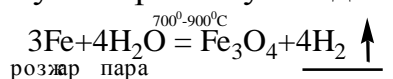
У земній корі міститься 4,2% Fe, яке за поширенням (серед металів) поступається тільки алюмінію. У природі іноді існує залізо самородне і метеоритного походження (з нікелем і кобальтом), але основна кількість його міститься в різних рудах: Fe₃O₄ – магнітний залізняк, Fe₂O₃ – червоний залізняк, 2Fe₂O₃·3H₂O – бурий залізняк, FeCO₃ – шпатовий залізняк, FeS₂ – залізний колчедан та ін. Залізо добувають із руд шляхом відновлення у доменних печах:



Ці хімічні перетворення називаються “розкисненням”, тобто завдяки відновленню CO залізних руд до вільного Fe – отримують чавун, який містить 93% Fe, ≈4% вуглецю і домішки Si, Mn, P, S. Із чавуну в

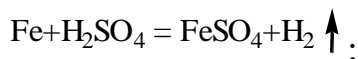
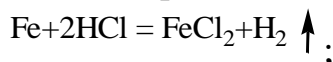


З водою за звичайних умов залізо не взаємодіє, але при наявності O₂ покривається іржею (див. вище). При високій температурі відбувається реакція, яку використовують для отримання водню залізо–паровим методом:

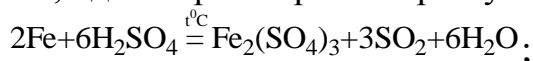


У водних розчинах солей залізо відновлює менш активні метали:
 $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \underline{\text{Cu}} + \text{FeSO}_4$

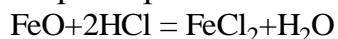
Залізо легко розчиняється в розбавлених кислотах:



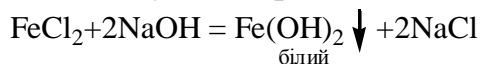
З холодними концентрованими H₂SO₄, HNO₃ залізо не реагує, а пасивується, однак при нагріванні реагує:



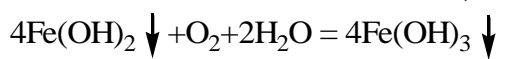
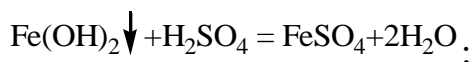
Найважливішими сполуками Fe є оксиди, гідроксиди, солі, комплексні сполуки. FeO – чорна кристалічна речовина, не розчинна у воді і у лугах, має основний характер:



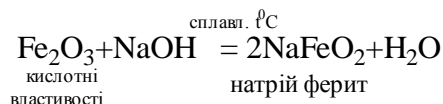
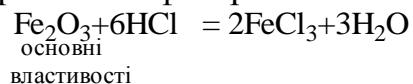
Fe(OH)₂ добувають реакцією між солями заліза і лугами:



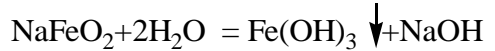
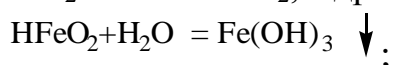
Fe(OH)₂↓ має основний характер, на повітрі легко окиснюється до Fe(OH)₃↓:



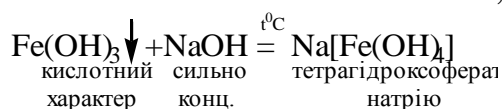
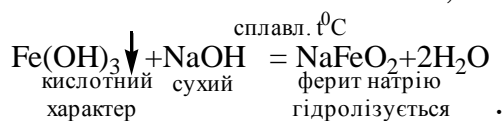
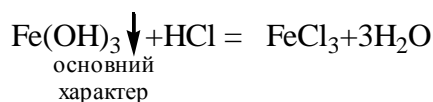
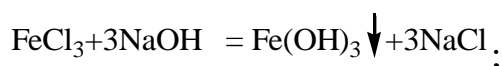
Fe₂O₃ – порошок червоно-бурого кольору, нерозчинний у воді, має слабо виражені амфотерні властивості:



NaFeO₂ – сіль HFeO₂, гідролізується:



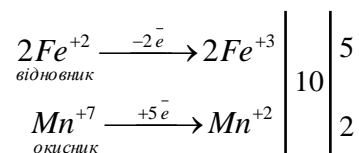
Fe(OH)₃↓- червоно-бурий осад; добувають реакцією між сіллю і лугом, має слабоамфотерні властивості:



FeO_3 у вільному стані не виявлено. Йому відповідає кислота FeO_4 , що також у вільному стані не існує. Її солі оксоферати (Na_2FeO_4 , K_2FeO_4) – кристалічні речовини червоного кольору, добре розчинні у воді, сильні окисники.

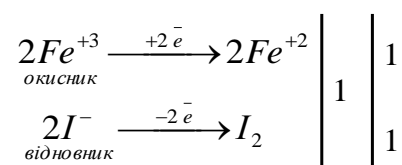
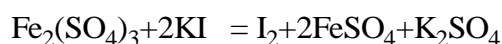
Йон Fe^{2+} утворює солі майже з усіма аніонами: FeSO_4 , FeBr_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$.

Fe^{2+} має відновні властивості:

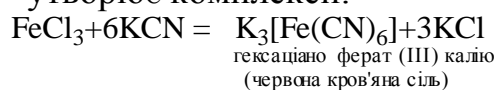


Fe^{2+} утворює комплекси: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – жовта кров'яна сіль, – $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ залізістосинеродиста кислота та ін. Йон Fe^{3+} утворює солі з більшістю аніонів.

Fe^{3+} має окисні властивості:



Fe^{3+} утворює комплекси:



Жовту і червону кров'яну сіль використовуються в аналітичній хімії як якісні реактиви на Fe^{3+} і Fe^{2+} . $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – залізний купорос, застосовують як консервант деревини, фунгіцид, у процесі отримання пігментів, як відновник. У сільському господарстві залізний купорос застосовують для хімічної меліорації ґрунтів, у боротьбі зі шкідниками садів і слимаками, знищення мохів і лишайників, грибкових спор;. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – сульфат амонію-заліза (II), або сіль Мора, використовують в аналітичній хімії для аналізу різних матеріалів, у тому числі і продуктів харчування. $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ – берлінська блакить – основа деяких барвників.

Поширення в природі d- металів, їх застосування і значення

Аргентум (лат. Argentum). Атомний номер 47, атомна маса 107,8682; ступінь окиснення +1, +2, +3, рідко +4. Срібло як проста речовина належить до благородних металів, має найвищі (серед всіх металів) тепло- і електропровідність, широко використовується в електроніці та електротехніці. Срібні контакти в сенсорних перемикачах стали неодмінною приналежністю комп'ютерних клавіатур, панелей управління мікрохвильовими печами, кнопок виклику ліфтів тощо. Срібло - зразковий відбивач, воно здатне віддзеркалити 97% видимого світла і однаковою мірою відбиває весь діапазон хвиль видимого спектра.

У Ag передостання електронна оболонка завершена, а на зовнішній оболонці є один електрон. Цей елемент стійкий до окиснення за звичайної температури і тиску, через це зустрічається в природі усамородному вигляді. Інертність Ag навіть у середовищі сильних окисників дозволяє застосовувати його в ракетній техніці.

Срібло використовують переважно у вигляді сплавів: з них чеканять монети, виготовляють побутові вироби, лабораторний і столовий посуд. Срібло є конструкційним матеріалом. У харчовій промисловості застосовують срібні апарати, в яких готують фруктові соки. Йони срібла в малих концентраціях стерилізують воду. Деякі сполуки срібла (AgBr, AgCl, AgI) використовують у виробництві кіно- і фотоматеріалів.

Основними споживачами срібла є такі галузі: ювелірна промисловість (столове срібло і анодовані вироби), електротехнічна і електронна, а також кіно і фото індустрія.

Меркурій (лат. Hydrargyrum) - сріблясто-білий блискучий, єдиний рідкий при кімнатній температурі метал; має низьку електропровідність і великий коефіцієнт термічного розширення. Конфігурація зовнішніх електронів атома Hg $5d^{10}6s^2$, відповідно до чого при хімічних реакціях утворюються катіони Hg^{2+} . Хімічна активність ртуті незначна. У сухому повітрі (або кисні) при кімнатній температурі вона зберігає свій блиск тривалий час.

Ртуть широко застосовують у виготовленні наукових приладів (барометри, термометри, манометри, вакуумні насоси, нормальні елементи, полярографи, капілярні електрометри тощо), у ртутних лампах, перемикачах, випрямлячах; як рідкий катод у виробництві їдких лугів; як каталізатор при синтезі оцтової кислоти, в металургії для амальгамування золота і срібла, при виготовленні вибухових речовин; як пігмент (кіновар), у сільському господарстві (органічні сполуки ртуті) як протравлювач насіння; як компонент фарби суднобудуванні (для уникнення обростання суден морськими організмами). Ртуть та її сполуки токсичні, тому робота з ними вимагає дотримання певних застережних заходів. Особливо небезпечними є пари металевої ртуті, виділення яких із відкритих поверхонь зростає при підвищенні температури повітря.

Цинк (лат. Zincum), Zn, хімічний елемент II групи періодичної системи Менделєєва; атомний номер 30, атомна маса 65,38, синювато-білий метал.

Цинк - метал середньої твердості. У холодному стані він крихкий, а при 100-150°C досить пластичний і легко прокатується в листи і фольгу завтовшки близька сотих часток міліметра. При 250°C цинк знов стає крихким. Зовнішня електронна конфігурація атома $Zn\ 3d^{10}4s^2$. Ступінь окиснення в сполуках +2. На повітрі при температурі до 100°C цинк швидко блякне, покриваючись поверхневою плівкою основних карбонатів. У вологому повітрі, особливо у присутності CO_2 , відбувається руйнування металу навіть при звичайних температурах. За сильного нагрівання на повітрі або в кисні цинк інтенсивно згорає блакитним полум'ям з утворенням білого диму цинк оксиду ZnO .

Чимало цинку витрачається на захист сталі від корозії (цинкування). Оскільки Zn у ряді напруги стоїть до Fe , то при попаданні оцинкованого заліза в корозійне середовище воно руйнується. Сплави міді з цинком - латунь, нейзільбер, а також цинку зі свинцем та іншими металами широко застосовують у техніці. Чимало сполук цинку є люмінофорами, наприклад, три основні кольори на екрані кінескопа залежать від $ZnS \cdot Ag$ (синій колір), $ZnSe \cdot Ag$ (зелений колір) і $Zn_3(PO_4)_2 \cdot Mn$ (червоний колір).

Купрум (лат. Cuprum), Cu , хімічний елемент I групи періодичної системи Менделєєва; атомний номер 29, атомна маса 63,546; м'який, ковкий метал червоного кольору.

Колір міді червоний, на зламі рожевий, при просвічуванні в тонких прошарках зеленувато-блакитний. За хімічними властивостями Купрум займає проміжне положення між елементами першої тріади VIII групи і лужними елементами I групи системи Менделєєва. Cu , як і Fe , Co , Ni , схильна до комплексоутворення, утворює забарвлені сполуки, нерозчинні сульфіді тощо. Має незначну схожість із лужними металами. Так, Cu утворює ряд одновалентних сполук, проте для неї більш властивий двовалентний стан. Солі одновалентної Cu у воді практично не розчиняються і легко окиснюються до сполук двовалентної Cu ; солі двовалентної міді, навпаки, добре розчиняються у воді і в розбавлених розчинах повністю дисоціюють. Гідратовані йони Cu^{2+} забарвлені в блакитний колір. Хімічна активність міді незначною.

Мідь має важливе значення у промисловості. Це зумовлено зокрема її цінними властивостями: високою електропровідністю, пластичністю, теплопровідністю. Завдяки цим властивостям мідь – основна сировина для дротів. Близько 30-40% Cu використовують у вигляді різних сплавів, серед яких найважливішими є латунь (від 0 до 50% Zn) і різні види бронзи: олов'яністі, алюмінієві, свинцеві, берилієві і т. д. Окрім потреб важкої промисловості, зв'язку, транспорту, деяка кількість Cu (головним чином у вигляді солей) застосовується для приготування мінеральних пігментів, у боротьбі зі шкідниками і хворобами рослин, як мікродобрива, а також у шкіряній і хутряній промисловості та виробництві штучного шовку.

Вироби з Cu вирізняються привабливістю золотистих або червонуватих тонів. Мідні вироби нерідко золотять, платинують, тонують, оздоблюють емаллю.

Кобальт (лат. Cobaltum), Co, хімічний елемент першої тріади VIII групи періодичної системи Менделєєва; атомний номер 27, атомна маса 58,9332; важкий метал сріблястого кольору з рожевим відтінком. Конфігурація зовнішніх електронних оболонок атома Кобальту $3d^74s^2$. У сполуках Кобальт виявляє змінну валентність. У простих сполуках найбільш стійкий Co (II), у комплексних – Co (III).

Кобальт застосовують здебільшого у вигляді сплавів; вони вирізняються жароміцністю і жаростійкістю, при виготовленні постійних магнітів, ріжучого інструменту тощо. Силікати кобальт і калію використовують як фарби в керамічній і скляній промисловості.

Нікол (лат. Nicolum), Ni, хімічний елемент першої тріади VIII групи періодичної системи Менделєєва, атомний номер 28, атомна маса 58,70; сріблясто-білий метал, ковкий і пластичний. У хімічному відношенні Ni схожий із Fe і Co, але також із Cu та благородними металами. У сполуках виявляє змінну валентність (частіше за все 2). Нікол – метал середньої активності.

Здебільшого Ni використовують для отримання сплавів із іншими металами (Fe, Cr, Cu тощо), які вирізняються високими механічними, антикорозійними, магнітними або електричними і термоелектричними властивостями. У зв'язку з розвитком реактивної техніки і створенням газотурбінних установок особливо важливі жароміцні і жаростійкі хромонікелеві сплави. Сплави Ніколу незамінні в конструкціях атомних реакторів.

Значну кількість нікелю спрямовують на виробництво лужних акумуляторів і антикорозійних покриттів. Ковкий нікель у чистому вигляді застосовують для виготовлення листів, труб тощо.

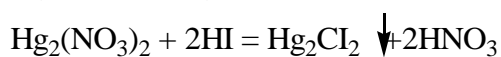
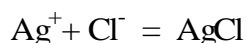
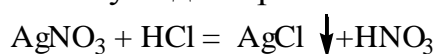
Аналітичні реакції йонів d-елементів.

Катіони d-елементів входять до складу різних аналітичних груп катіонів.

До другої аналітичної групи катіонів належать Ag^+ , Au^+ , Hg^{2+} . Ці елементи перебувають у різних групах періодичної системи Д.І. Менделєєва. Вони мають або завершені 18-ти електронні зовнішні шари, оболонки, що містять $18+2$ електрони в зовнішніх шарах, це зумовлює їх однакове відношення до галогенід-йонів.

Ця група катіонів може бути виявлена в розчинах груповим реагентом – 2н HCl. З хлоридною кислотою зазначені катіони утворюють осади. Певні якісні реакції дозволяють відкрити ці катіони в розчині.

Катіони Ag^+ , Hg^{2+} при взаємодії з хлоридною кислотою утворюють важкорозчинні у воді і в розбавлених кислотах осади:



Меркурій хлорид при взаємодії з розчином амоніаку утворює нестійкий димеркурамонію хлорид, який розкладається на малорозчинний меркурамоній і металеву ртуть, що надає осаду чорного кольору:

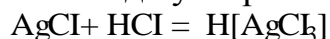


Цією реакцією відділяють катіон Hg^{2+} від катіона Ag^+ .

Аргентум хлорид добре розчиняється під дією амоніаку з утворенням комплексної солі:

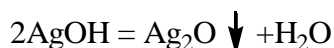
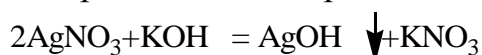


Слід уникати надлишку концентрованої хлоридної кислоти, бо це може призвести до утворення розчинних комплексних сполук:

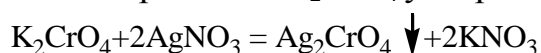


Присутність у розчині Ag^+ виявляють якісними реакціями:

- з натрій чи калій гідроксидами утворюється бурий розчин Ag_2O :



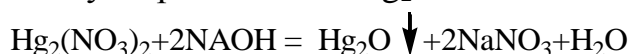
- з калій хроматом K_2CrO_4 утворює осад цегляно-червоного кольору:



- калій бромід і калій йодид утворюють з Ag^+ осади: AgBr – світло-жовтий, AgI – жовтий.

Кількісний вміст Ag^+ можна визначити методом аргентометрії.

Усі солі Hg^{2+} є отруйними! Катіони $[\text{Hg}_2]^+$ з натрій чи калій гідроксидами утворюють осад Hg_2O :



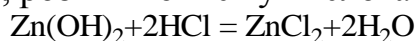
Хімічний аналіз катіонів цієї групи відіграє значну роль у визначенні гігієнічних властивостей гончарних виробів, якості скляних виробів, а також якості харчових продуктів.

До четвертої аналітичної групи катіонів відносяться катіон Cr^{3+} , Zn^{2+} .

Хром є перехідним елементом. Він перебуває в першій половині четвертого періоду в кінці парного ряду і має властивості, що відрізняються від інших катіонів цієї групи. Для атома Хрому характерна електронна конфігурація d^5s^1 внаслідок “провалу” одного електрона. Хімічна взаємодія здійснюється за рахунок втрати s-електронів останнього і d-електронів передостаннього рівнів.

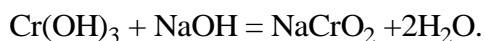
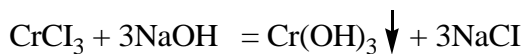
Слід зазначити, що коли елементи мають змінний ступінь окиснення, то їх оксиди з нижчим ступенем окиснення виявляють основний характер; з проміжним – амфотерний характер, а з вищим ступенем окиснення – кислотний характер. Cr^{+2}O – основний оксид; $\text{Cr}_2^{+3}\text{O}_3$ – амфотерний; Cr^{+6}O_3 – відповідають кислоти: $\text{H}_2\text{Cr}^{+6}\text{O}_4$ – хроматна кислота і $\text{H}_2\text{Cr}_2^{+6}\text{O}_7$ – біхроматна (відповідають солі: хромати і біхромати).

Елементи цієї групи, їх оксиди і гідроксиди виявляють амфотерний характер, розчиняючись у кислотах і лугах.



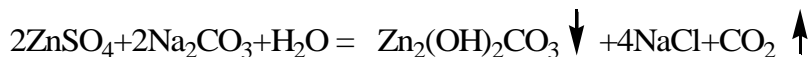


Поява амфотерного характеру дозволяє використовувати надлишок лугу груповим реактивом на IV групу катіонів. Гідроксиди NaOH, KOH із катіонами IV групи утворюють гідроксиди, які розчиняються в надлишкові реагенту:



Якісні реакції на катіони Zn^{2+} :

- карбонати лужних металів утворюють білий осад основної солі



- калій гексаціано(II)ферат утворює з катіонами цинку білий осад подвійної солі



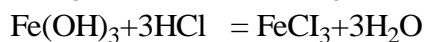
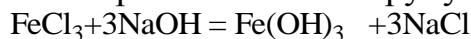
- розчин дифенілтіокарбазон (дитизон) у хлороформі або CCl_4 з Zn^{2+} утворюють комплексну сіль червоного кольору.

В аналізі катіонів IV групи широко використовуються окисно-відновні реакції при визначенні Хрому. Окисно-відновні реакції цих йонів супроводяться характерною зміною забарвлення розчину або осаду, що дає підстави зробити висновок щодо наявності цих катіонів.

Хімічний аналіз цієї групи катіонів має важливе значення при виявленні антикорозійних металевих покривів, складу скла, протрав у тканинах і шкідливих домішок у продуктах харчування.

До п'ятої аналітичної групи катіонів належать: катіон Феруму Fe^{2+} , Fe^{3+} , катіон Мангану Mn^{2+} . В атомах цих елементів, таких як Ферум та Манган, відбувається добудова третього електронного шару від 8 до 18 електронів. Ці елементи – метали, мають змінні ступені окиснення: Ферум у сполуках частіше виявляє ступінь окиснення Fe^{2+} , Fe^{3+} ; Манган – Mn^{2+} , Mn^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{6+} , Mn^{7+} . Для елементів із змінним ступенем окиснення має місце закономірність перебігу виявлення властивостей цих сполук від основного характеру до амфотерного і кислотного. Наприклад, Mn^{2+}O , $\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_3$ – основні оксиди; Mn^{4+}O_2 – амфотерний оксид; Mn^{6+}O_3 , $\text{Mn}_2^{7+}\text{O}_7$ – кислотні оксиди. Їм відповідають кислоти: $\text{H}_2\text{Mn}^{6+}\text{O}_4$ – манганатна, солі манганати – $\text{K}_2\text{Mn}^{6+}\text{O}_4$, і перманганатна кислота $\text{HMn}^{7+}\text{O}_4$, солі – перманганати – $\text{KMn}^{7+}\text{O}_4$ (сильний окиснювач).

Гідроксиди катіонів V групи не амфотерні і не утворюють розчинних амінокомплексів. Характерною їх особливістю є здатність утворювати у лужному середовищі нерозчинні основи, які під дією кислот розчиняються. Тому груповим реагентом на V групу катіонів є луги. Наприклад:

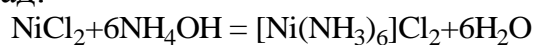


В аналітичній хімії широко застосовують здатність деяких солей заліза утворювати комплексні сполуки, що використовується для визначення певних іонів. $\text{KMn}^{7+}\text{O}_4$ – застосовують як робочий розчин у кількісному аналізі. Вищезазначені метали використовуються для одержання сплавів

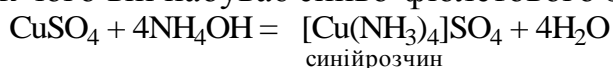
певного призначення. $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – залізний купорос використовують у сільському господарстві для отримання фарб, FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ – для очищення води.

Реакції визначення катіонів V групи застосовуються у товарознавстві при визначенні складу виробів із чорних металів, скла, лакофарбових товарів, харчових продуктів.

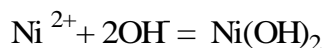
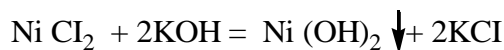
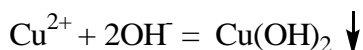
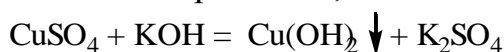
До шостої аналітичної групи катіонів належать катіони Купруму Cu^{2+} , Кобальту Co^{2+} , Ніколу Ni^{2+} . Для них характерні ступені окиснення від +1, +2, +3. Утворюють оксиди, гідроксиди, солі. Спільними властивостями для катіонів VI групи є їхня здатність утворювати комплексні сполуки, особливо з амоніаком. Груповим реактивом на катіони VI аналітичної групи є розчин амоніаку гідроксиду – NH_4OH . За умов у надлишку NH_4OH утворюються забарвлені розчини комплексних сполук – амоніакати. Наприклад:



Якісною реакцією на катіони Cu^{2+} є взаємодія з розчином амоніаку, внаслідок чого він набуває синьо-фіолетового забарвлення:

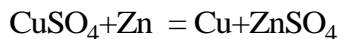


Гідроксиди KOH та NaOH з розчинами, що містять катіони Cu^{2+} , Ni^{2+} , утворюють осаді гідроксидів, з катіонами Co^{2+} – основні солі:



Усі ці осаді розчиняються в кислотах (HCl , HNO_3 , H_2SO_4) і в надлишкові амоніаку.

Металічний алюміній, залізо, цинк відновлюють Cu^{2+} до вільного металу:



Co^{2+} у водних розчинах має рожево-фіолетове забарвлення. Амоній або калій роданід утворює з катіонами Co^{2+} комплексну сіль синьо-блакитного кольору:



Водні розчини солей Ni^{2+} мають зелене забарвлення. Диметилгіюксим (реактив Чугаєва) в аміачному середовищі з катіонами Ni^{2+} утворює осад комплексної солі.

Мідь, кобальт, нікель застосовують у виробництві сплавів. На основі міді отримують сплави, приміром латунь (сплав міді з цинком). Латунь із високим вмістом міді (томпак) за зовнішнім виглядом нагадує золото, і тому

її використовують для виготовлення ювелірних та декоративних виробів. Також поширені такі сплави як мельхіор, бронза та інші. Багато солей міді використовують для отримання фарб. Усі солі міді отруйні.

Сполуки кобальту надають склу темно-синього забарвлення.

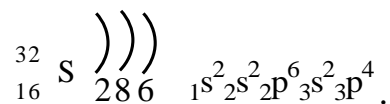
Аналіз катіонів VI групи має важливе значення при виявленні кольорових металів, барвників скла, шкідливих домішок у харчових продуктах.

ТЕМА 14. ВЛАСТИВОСТІ ТА ЯКІСНІ РЕАКЦІЇ p-ЕЛЕМЕНТІВ НЕМЕТАЛІВ, ЩО ВХОДЯТЬ ДО СКЛАДУ АНІОНІВ I-III ГРУП

У періодичній системі Д.І.Менделєєва налічується 22 елементи, які відносяться до неметалів. Розміщені вони в основному у кінці великих і малих періодів. До неметалів належать: благородні гази, Гідроген, галогени, Оксиген, Сульфур, Селен, Телур, Нітроген, Фосфор, Арсен, Карбон, Силіцій, Бор. За нормальних умов їх агрегатний стан такий: благородні гази, Гідроген, Фтор, Хлор, Оксиген, Нітроген – гази; Бром – рідина, решта – тверді речовини. Здатність до приєднання електронів у них зростає в періоді зліва направо, а в групі – знизу вгору. Найактивніше приєднує електрони Флуор (найсильніший окиснювач). Число зовнішніх електронів у них, як і у всіх елементів головних підгруп, дорівнює номеру групи. З металами типові неметали утворюють сполуки з йонним типом зв'язку, наприклад: CaO, NaCl, K₂S. Вони взаємодіють між собою, утворюючи сполуки з ковалентним типом зв'язку. З воднем утворюють леткі сполуки, які при розчиненні у воді утворюють кислоти; з киснем – оксиди (прямим або непрямим шляхом).

1. Якісний аналіз аніонів першої аналітичної групи

Сульфур. У періодичній системі елементів Сульфур розміщений у шостій групі, головній (A) підгрупі, в третьому періоді; порядковий номер 16, відносна атомна маса $A_r(S)=32$, відносна молекулярна маса $M_r(S)=64$. Хімічна формула простої речовини сірки – S. Виходячи з періодичної системи елементів можна записати будову атома Сульфуру:



Сульфур належить до p – елементів.

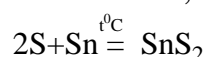
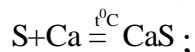
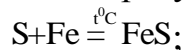
У хімічних зв'язках беруть участь неспарені електрони (крім донорно-акцепторного зв'язку). Заряд ядра атома (протонне число) дорівнює +16, отже і кількість e^- на трьох енергетичних рівнях – 16. Кількість валентних e^- , які розміщені на s- і p- підрівнях третього (останнього) енергетичного рівня, 6.

При утворенні хімічних зв'язків Сульфур може виявляти вищий ступінь окиснення +6, що відповідає номеру групи. Крім того, Сульфур може приєднувати 2 електрони або віддавати 2, 4 електрони, виявляючи ступінь окиснення -2, +2, +4; S⁺⁶ – тільки окисник; S⁻² – тільки відновник; у

проміжних ступенях окиснення – і окисник і відновник. Сульфур – типовий неметал, за звичайних умов у сухому повітрі стійкий, хімічна активність його зростає при нагріванні.

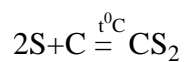
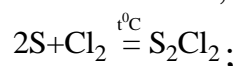
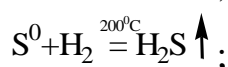
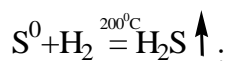
Сірка взаємодіє:

1. з металами (крім золота і платини) при нагріванні, а з ртуттю – при кімнатній температурі. Наприклад:

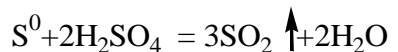
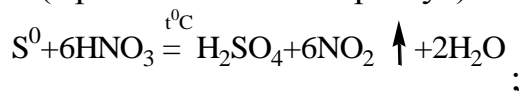


Сульфур виявляє окисні властивості.

2. з неметалами (крім азоту і йоду) при нагріванні. Наприклад:

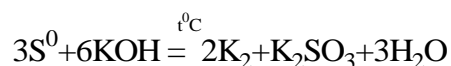


3. з концентрованими нітратною і сульфатною кислотами при нагріванні (з розбавленими не реагує):



При цьому відбуваються окисно-відновні реакції, Сульфур виявляє відновні властивості.

4. з гарячими розчинами лугів відбувається окисно-відновна реакція (диспропорціювання) з утворенням сполук зі ступенем окиснення Сульфур -2 і $+4$:



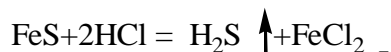
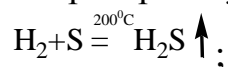
Мелену сірку використовують для знешкодження розлитої ртуті, боротьби зі збудниками грибкових захворювань тварин і деякими шкідниками у сільському господарстві. Сульфур входить до складу багатьох медичних препаратів. Сірку використовують для виготовлення сірників, чорного пороху, сірковуглецю, сульфатної кислоти, у виробництві штучних волокон, барвників. При спалюванні сірки отримують $SO_2 \uparrow$, яким окурюють зерносклади, тару для знищення амбарних шкідників і плісневих грибків. Сульфур входить до складу білків рослин і тварин. Особливо багато його в білках волосся, шерсті, пір'ї, копитах, рогах (у складі амінокислот цистину, цистеїну, метіоніну). Гіркий смак і різкий запах хрону, цибулі, часнику зумовлюють сполуки Сульфур.

Гідрогеновімісні сполуки Сульфур. Солі сульфідної кислоти, їх практичне застосування

До сполук Сульфуру з Гідрогеном належить сірководень $\text{H}_2\text{S}^\uparrow$

$$\left| \text{H}-\overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{S}}}-\text{H} \right|$$

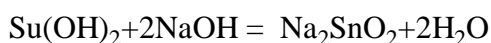
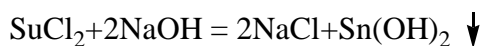
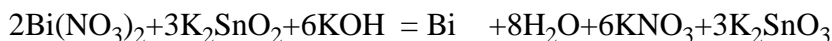
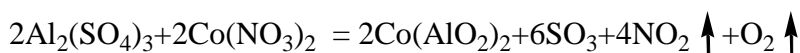
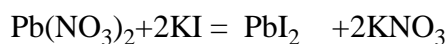
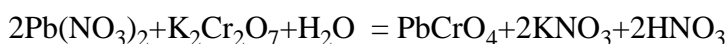
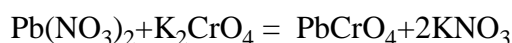
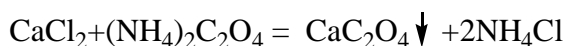
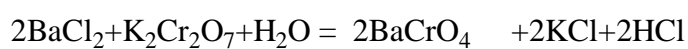
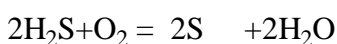
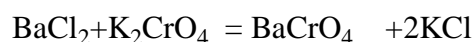
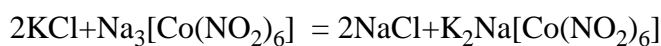
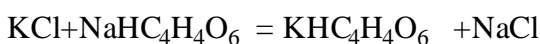
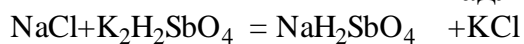
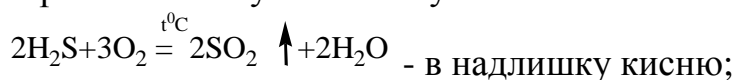
У лабораторних умовах:



Багато сірководню міститься у водах Чорного моря, в деяких мінеральних джерелах. Він утворюється при гнитті білкових речовин. Сірководень – це безбарвний газ із сильним неприємним запахом тухлих яєць, отруйний. Протиотрутою є вдихання свіжого повітря.

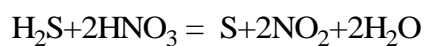
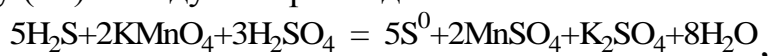
Сірководень має такі характерні властивості:

1) горить блакитнуватим полум'ям:

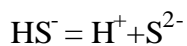
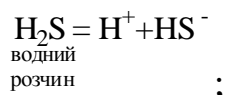


- на повітрі при тривалому зберіганні.

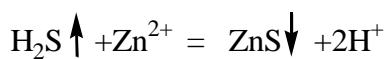
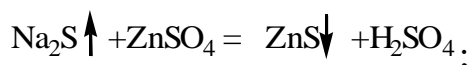
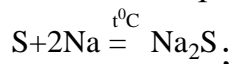
2) є сильним відновником, може окиснюватися до вільної сірки або сульфур (IV) оксиду. Наприклад:



3) у водних розчинах діє як слабка двоосновна кислота, слабкіша за карбонатну. Ця кислота називається сульфідною (сірководневою), а її солі – сульфідами.



Середні солі сульфідної кислоти отримують сполученням Сульфуру з металами або дією сірководню на розчини солей. Наприклад:

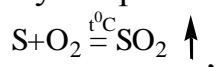


Сульфіди лужних і лужноземельних металів – безбарвні, інші – забарвлені у різні кольори. Наприклад: CuS – чорний, ZnS – білий, MnS – тілесний, HgS – червоний, CdS – жовтий. Їх використовують для виготовлення фарб. K₂S, CaS, BaS застосовують у виробництві люмінофорів і у шкіряній промисловості (для зняття шерсті зі шкури). SnS₂ – сусальне золото, фарба для “позолоти”.

Оксигеновмісні сполуки Сульфуру, їх властивості, практичне значення

Оксид Сульфуру (IV), сульфідна кислота, її солі, практичне застосування.

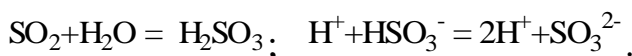
Сульфур (IV) оксид SO₂ – безбарвний отруйний газ із характерним різким запахом горілої сірки. Зв’язки атомів Сульфуру (IV) з атомами Оксигену дуже полярні, тому молекула SO₂ характеризується значною величиною дипольного моменту. Розчинність SO₂ у воді досить висока (40 об’ємів SO₂ в 1 об’ємі H₂O). При нормальному тискові і охолодженні до температури –10,5⁰C сульфур (IV) оксид зріджується у безбарвну і легкокорухливу рідину, а при температурі –75⁰C твердне у білу кристалічну масу. Сульфур (IV) оксид використовують у виробництві сульфатної кислоти, для дезінфекції приміщень, вибілювання соломи, вовни, шовку. SO₂ можна добути при спалюванні сірки:



або дією концентрованої сульфатної кислоти на мідь у лабораторних умовах:

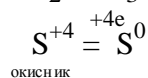
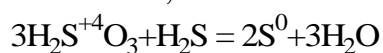
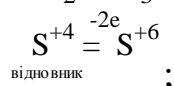


SO₂ належить до кислотних оксидів. Йому відповідає сульфідна (сірчиста) кислота. У вільному вигляді вона не виявлена, належить до кислот середньої сили. У водному розчині сульфур (IV) оксиду водночас існують такі речовини:



Наявність хімічно не зв’язаного з водою сульфур (IV) оксиду зумовлює різкий запах розчинів сульфідної кислоти. Солі цієї кислоти називаються сульфітами. Оскільки в цих сполуках Сульфур має проміжний ступінь

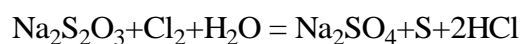
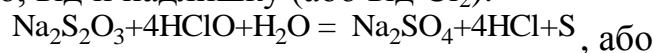
окиснення (+4), то вони можуть бути і відновниками, і окисниками. Наприклад:



Сульфітну кислоту застосовують у консервуванні плодів, овочів, кормів. При кип'ятінні водних розчинів сульфітів з елементарною сіркою утворюються тиосульфати:



Серед тиосульфатів важливим практичним значенням вирізняється сіль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ – натрію тиосульфат. Її застосовують у фотографії для фіксування проявлених плівок, а також у фарбувальному виробництві для звільнення матеріалу, що вибілюється гіпохлоритною (хлорнуватистою) кислотою, від її надлишку (або від Cl_2):

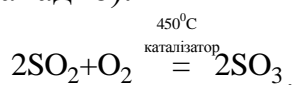


Окиснення натрію тиосульфату слабкими окисниками, наприклад, йодом, сприяє утворенню тетратіонату натрію $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$:
 $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{I}_2 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6.$

Остання реакція має суттєве значення в аналітичній хімії і покладена в основу одного з методів кількісного титриметричного аналізу – йодометрії.

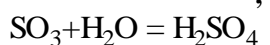
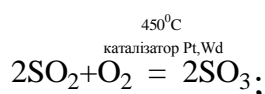
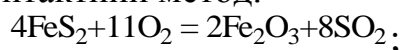
Сульфур (VI) оксид, сульфатна кислота, її солі, практичне застосування.

Сульфур (VI) Оксид добувають окисненням сульфуру (IV) оксиду при досить високих температурах (450°C) і за наявності каталізатора (платини, оксиду ванадію):



Оксид SO_3 може перебувати в газоподібному, рідкому і твердому агрегатних станах. Сульфур (VI) оксид добре розчиняється у воді з виділенням значної кількості теплоти. При цьому утворюється сульфатна (сірчана) кислота. Для промислового добування сульфатної кислоти використовують контактний і нітрозний методи.

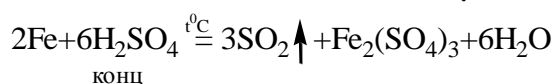
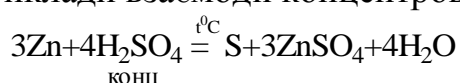
Контактний метод:



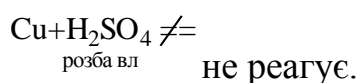
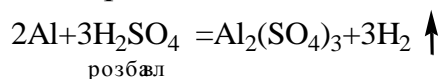
Концентрована сульфатна кислота, що продається у торговельній мережі, містить 96,5% H_2SO_4 і має густину $1,84\text{г/см}^3$. Розчинення сульфатної

кислоти у воді супроводиться виділенням значної кількості теплоти, тому слід кислоту вливати у воду, а не навпаки, щоб запобігти розбризкуванню крапель. Суміш концентрованої сульфатної кислоти і SO₃ називається олеум (30%-70% SO₃). Концентрована сульфатна кислота має здатність поглинати водяну пару, тому її часто використовують для осушення газів. Концентрована H₂SO₄ є сильним окисником. При нагріванні сульфатна кислота окиснює майже всі метали (крім золота і платини), відновлюючись (залежно від концентрації кислоти й активності металу) до SO₂, S, H₂S. Активні метали відновлюють кислоту до S, H₂S, а малоактивні – до SO₂. Розбавлена сульфатна кислота не є окисником. Метали, що розміщені в електрохімічному ряді напруг до Гідрогену, взаємодіють із нею, утворюючи водень і сульфат відповідного металу.

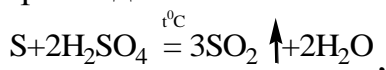
Приклади взаємодії концентрованої і розбавленої H₂SO₄ з металами:



Холодна концентрована H₂SO₄ пасивує Fe, Al, Cr, її транспортують у сталевих цистернах.

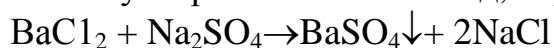


Концентрована сульфатна кислота окиснює також деякі неметали (S, C, P, V). Наприклад:

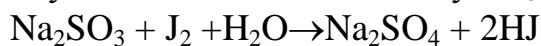


Сульфатна кислота належить до сильних кислот і як двоосновна утворює два типи солей: середні – сульфати і кислі – гідрогенсульфати. Переважна кількість сульфатів безбарвні, добре розчинні у воді; до нерозчинних належать: BaSO₄, PbSO₄, CaSO₄. Більшість гідрогенсульфатів також добре розчиняються у воді (NaHSO₄, KHSO₄, Al(HSO₄)₃ та ін.). Сульфатна кислота та її солі мають вагоме практичне значення. H₂SO₄ є одним із найважливіших продуктів хімічної промисловості. Сульфатну кислоту використовують для виробництва мінеральних добрив (суперфосфату, преципітату, амофосів, амоніак сульфату), фосфатної, хлоридної і фторидної кислот, барвників, пластичних мас, в органічному синтезі. Її застосовують у нафтовій промисловості (для очищення нафтопродуктів), машинобудуванні (травлення металів), кольоровій металургії (добування цинку, кобальту, нікелю, міді, срібла), у виробництві вибухових речовин, у легкій промисловості (виробництво штучного волокна, вибілювання тканин, вичинка шкур), у харчовій промисловості (виробництво крохмалю, патоки).

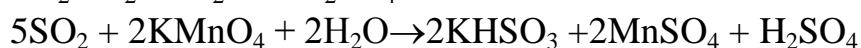
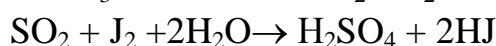
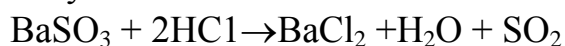
Сульфат-аніон SO_4^{2-} виявляють взаємодією з барій хлоридом BaCl_2 , в результаті чого утворюється білий осад, нерозчинний у воді.



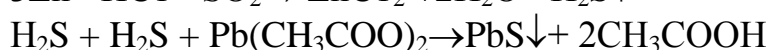
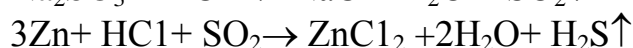
Сульфит-аніон SO_3^{2-} знебарвлює йодну і бромну воду. Цю властивість використовують для визначення йону SO_3^{2-} .



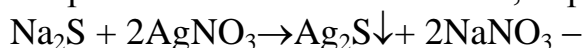
Кислоти розкладають усі сульфіти з виділенням SO_2 . Для виявлення SO_2 використовують його здатність знебарвлювати розчин йоду або калій перманганату.



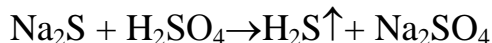
Сульфит-аніон можна відновити до сірководню, який виявляють за запахом або за почорнінням паперу, змоченого розчином плюмбум (II) ацетату.



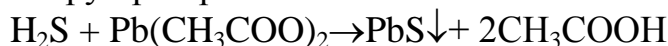
Сульфід-аніон S^{2-} з AgNO_3 утворюють чорний осад, розчинний при нагріванні в розбавленій азотній кислоті, нерозчинний у розчині амоніаку.



Кислоти H_2SO_4 , HCl при дії на сульфіди розкладають їх з утворенням сірководню:

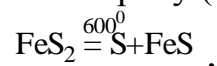


Сірководень можна виявити за запахом, а також за почорнінням паперу, змоченого розчином ацетату свинцю $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, при піднесенні його до отвору пробірки:

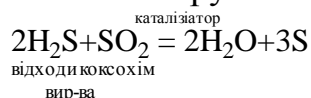


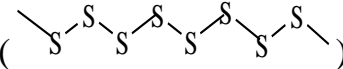
Поширення в природі, фізичні властивості

Сульфур є досить поширеним елементом у природі, масова частка його у земній корі становить $- 5 \cdot 10^{-2}\%$. Він має чотири стабільних ізотопи, серед них найбільш поширений ${}^{32}_{16}\text{S}$ (95,0%). У природі Сульфур існує у самородному стані у вигляді простої речовини сірки та у складі різних мінералів, серед яких найважливішими є сульфіди і сульфати. Наприклад: пірит (залізний колчедан) – FeS_2 ; вюрцит (цинкова обманка) – ZnS ; галеніт (свинцевий блиск) – PbS ; кіновар – HgS ; мідний блиск – CuS ; гіпс – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; глауберова сіль – $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ та ін. Крім того, сполуки Сульфуру (SO_2 і H_2S) містяться у вулканічних газах і водах деяких мінеральних джерел. Цей елемент входить до складу живих організмів. Сірку як просту речовину добувають в основному із самородних родовищ за спеціально розробленими промисловими технологіями. Крім того її отримують із піриту (залізного колчедану) при високій температурі:



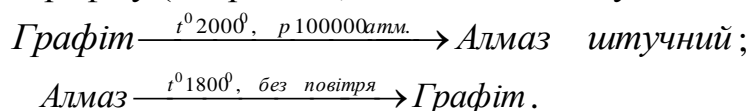
а також із відходів коксохімічного виробництва, що є позитивним з екологічної точки зору:



За звичайних умов проста речовина сірка – це жовта крихка, досить легкоплавка кристалічна речовина, молекули якої складаються з 8 атомів S₈ () . Сірка характеризується низькою тепло- і електропровідністю. У воді вона не розчиняється, а розчиняється в органічних розчинниках, найкраще – у сірковуглеці CS₂. Сульфур утворює кілька алотропічних модифікацій. Залежно від просторового розміщення молекули сірки S₈ утворюються ромбічні (жовті) і моноклінні (блідо-жовті) кристали. При 444,6⁰C сірка закипає. Якщо сірку нагріти до кипіння і вилити у холодну воду, то вона перетворюється в м'яку гумоподібну коричневату масу, яка ниткоподібно тягнеться. Така модифікація сірки називається пластичною: вона складається із зигзагоподібних ланцюжків S_∞, де ∞ досягає кількох тисяч.

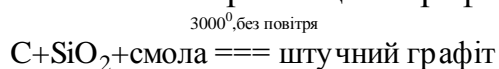
Карбон та його властивості.

У вільному стані вуглець як проста речовина існує у природі у вигляді алмазу, графіту і карбону. Ці сполуки відрізняються між собою фізичними властивостями, що зумовлено будовою їхніх кристалічних ґраток. *Алмаз* – це безбарвна кристалічна речовина з атомною ґраткою. Атоми Карбону в кристалах алмазу перебувають у стані sp³-гібридизації. Вони сполучені між собою міцними ковалентними неполярними зв'язками. Кожен атом Карбону оточений чотирма іншими, розташованими від нього в напрямках від центра тетраедра до його вершини (чотири σ - зв'язки). Все це зумовлює виняткову твердість і крихкість, значну густину (3,5 г/см³) та інші характерні властивості алмазу. Завдяки таким якостям його широко використовують для різання скла, буріння гірських порід, шліфування дуже твердих матеріалів. Алмаз погано проводить теплоту і практично не проводить електричного струму, добре заломлює світло, тому з алмазів виготовляють прикраси (діаманти). Великі родовища алмазів розташоване в Якутії, Конго, Південно-Африканській республіці, а з 1961 року налагоджено промислове виробництво алмазів з графіту (наприклад, алмазний завод у м. Полтава):



Графіт – темно-сіра кристалічна речовина зі слабким металічним блиском, масна на дотик. Атоми Карбону в кристалах графіту перебувають у стані sp² – гібридизації. Вони об'єднані в плоскі прошарки, що складаються з правильних шестикутників. Кожен атом Карбону сполучений міцними ковалентними зв'язками з трьома сусідніми атомами (три σ - зв'язки). Четвертий валентний електрон кожного атомного шару залишається рухливим, як у металі, і може переміщуватися від одного атома Карбону до

іншого – виникає металічний зв'язок. Цим пояснюється висока електропровідність графіту (але менша, ніж у металів), а також його теплопровідність і металічний блиск. Відстань між прошарками в графіті досить значна, а сили взаємодії між ними слабкі (міжмолекулярні сили), тому графіт розщеплюється на тонкі пластинки, які дуже міцні, але легко прилипають до паперу. Це дає можливість використовувати графіт для виробництва грифелів олівців, а також електродів (для промислового електролізу). Крім цього в суміші з технічними маслами його використовують як мастило (його пластинки усувають нерівності змащованої поверхні). Графітове волокно, з'єднане полімером, утворює композиційний матеріал, який за міцністю перевищує сталь. Із нього виробляють деталі літаків і ракет. Значні поклади графіту знайдено у Сибіру, на Алтаї. Налагоджено також виробництво графіту штучним способом із коксу:



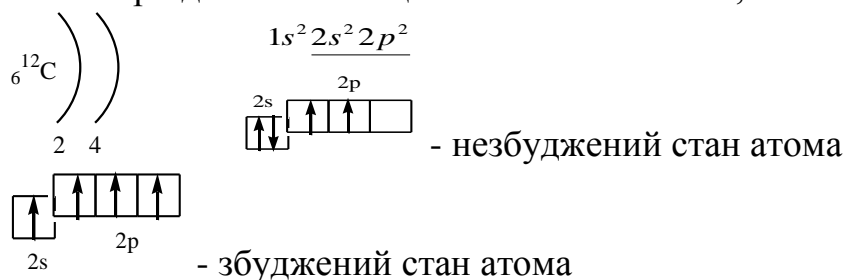
Сполука α -карбін – дрібнокристалічний порошок чорного кольору. Кристали карбіну складаються з лінійних ланцюжків атомів Карбону, сполучених по чергово одинарними і потрійними зв'язками:

...–C≡C–C≡C–C≡C–... або (–C≡C–)_n. За твердістю карбін перевищує графіт, але значно поступається алмазу, має напівпровідникові властивості, при нагріванні до 2800⁰С без доступу повітря перетворюється на графіт. Штучно добутий β -карбін, або полікумилен – тверда, чорна речовина ...=C=C=C=C=...

У сполуках Карбон входить до складу торфу, кам'яного, бурого вугілля, природного газу, нафти. При термічному розкладанні карбонових сполук утворюється чорна маса – технічне вугілля і виділяються леткі продукти. Технічне вугілля – це тонкоподрібнений графіт. Найважливішими сортами технічного вугілля є кокс, деревне вугілля і сажа. Кокс добувають нагріванням кам'яного вугілля без доступу повітря. Застосовується в металургії як відновник. Деревне вугілля утворюється при обвуглюванні деревини (нагріванні без доступу повітря). Його застосовують у металургійній промисловості, у ковальських горнах, для добування чорного порошку, поглинання газів, а також у побуті. Характерною властивістю деревного вугілля є його значна адсорбційна здатність. Адсорбція – це властивість вугілля та інших твердих або рідких речовин поглинати своєю поверхнею пари, гази і розчинені речовини. Для її підсилення вугілля спеціально обробляють – нагрівають у струмені водяної пари, щоб звільнити його пори від забруднюючих речовин, таким чином отримують активоване (активне) вугілля. Активне вугілля широко застосовують для очищення цукрового сиропу від домішок, що надають йому жовтого кольору, рослинних олій та жирів, а також спирту від сивушних олій. У медицині таблетки з активованого вугілля “карболен” сприяють видаленню шкідливих речовин із організму. Активоване вугілля також використовують у протигазах (створені М.Д. Зелінським). Сажа, що має неупорядковані

графітові структури, утворюється з вуглеводнів (природного газу, ацетилену, скипидару тощо) спалюванням їх при обмеженому доступі повітря (або термічним розкладанням без доступу повітря). Застосовують як наповнювач у виробництві гуми, для виготовлення чорних фарб (друкарської, туші) та вакси для взуття. Карбон входить до складу багатьох металічних сплавів, найважливішим серед яких є сталь. Скловуглець – приклад існування Карбону в аморфній формі; утворюється при термічному розкладі карбонових сполук, має унікальні властивості: високу механічну міцність, малу густину, електропровідність та стійкість проти агресивних середовищ. Тому скловуглець використовують у виробництві апаратури для сильно агресивних середовищ, а також в авіації та космонавтиці. Карбон входить також до складу природних карбонатів: CaCO_3 - вапняк, мармур, крейда. MgCO_3 – магнезит, $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ – доломіт, FeCO_3 - залізний шпат (сидерит). ZnCO_3 – смітсоніт, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ - малахіт. У природних водах Карбон перебуває в складі гідрогенкарбонатів кальцію – $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ і магнію - $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, що зумовлюють тимчасову (карбонатну) твердість води. Карбон відіграє важливу біологічну роль: у складі різних органічних сполук (білків, карбонових кислот, нуклеїнових кислот, ліпідів, вуглеводів тощо). Знаходиться в кожній клітині рослин, тварин, людини. Сполуки вуглецю вивчає органічна хімія та біохімія.

Природний Карбон як елемент складається із двох ізотопів ${}^6_{12}\text{C}$ (98,892%) і ${}^6_{13}\text{C}$ (1,108%). Крім того, в атмосфері виявлено незначні домішки радіоактивного ізотопу ${}^6_{14}\text{C}$. Будова атома Карбону, керуючись його положенням в періодичній таблиці хімічних елементів, така:

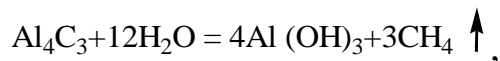


При утворенні хімічних зв'язків може відбуватися гібридизація s– і p– електронних орбіталей (sp -, sp^2 - , sp^3 - гібридизація), що призводить до утворення δ - і π - зв'язків. При цьому зв'язок може бути одинарний (–), подвійний (=) і потрійний (\equiv), що особливо характерно для органічних сполук (наприклад, CH_4 , C_2H_4 , C_2H_2). До того ж атоми Карбону мають виняткову властивість: вони можуть сполучатися між собою практично в нескінченне число, утворюючи при цьому різні гомоланцюги (лінійні, розгалужені, циклічні та ін.), що зумовлює різноманіття органічних сполук.

При звичайній температурі Карбон дуже інертний, а при високих температурах взаємодіє:

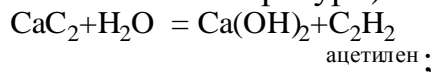
1) з багатьма металами, виявляючи при цьому окисні властивості, з утворенням карбідів. Наприклад:

а) $4\text{Al} + 3\overset{\text{t}^{\circ}\text{C}}{\text{C}} = \text{Al}_4\text{C}_3$; алюміній карбід – гідролізується:



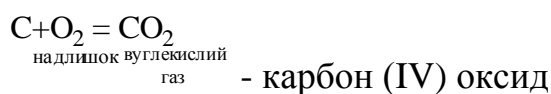
б) $\text{Ca} + 2\overset{\text{t}^{\circ}\text{C}}{\text{C}} = \text{CaC}_2$.

Кальцій карбід легко взаємодіє з водою, при цьому утворюється цінна сполука ацетилен, яку використовують при зварювальних роботах (в суміші з O_2 досягає високої температури):

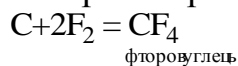


2) з деякими неметалами. Наприклад:

а) $2\overset{\text{t}^{\circ}\text{C}}{\text{C}} + \text{O}_2 = 2\overset{\text{чадний}}{\text{газ}}\text{CO}$ - карбон (II) оксид

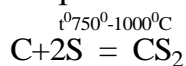


б) із галогенів з Карбоном безпосередньо взаємодіє тільки Флуор, а сполуки з хлором отримують непрямим шляхом:



Практичне значення мають лише CF_4 і CCl_4 . CF_4 , так само як і CF_2Cl_2 , використовують як фреони – холодоагенти у холодильних машинах, бо вони малотоксичні, не спричиняють корозію металів, мають значну теплоту пароутворення при низькій температурі кипіння, інертні;

в) із сіркою:



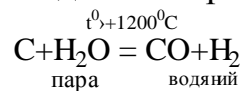
Сірковуглець застосовують для боротьби зі шкідниками, як розчинник багатьох речовин для отримання віскози.

д) із кремнієм:

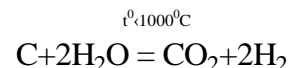


Із SiC , B_4C виготовляють нагрівальні елементи для високотемпературних електропечей (“силітові” стержні), а також використовують як абразив (для шліфування поверхні різних матеріалів і виробів).

3) із водяною парою:

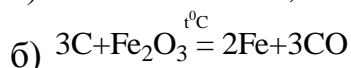
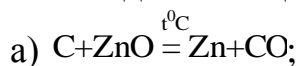


а) - цінне газоподібне паливо;



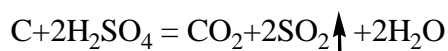
б) - отримують водень;

4) з оксидами як відновник:

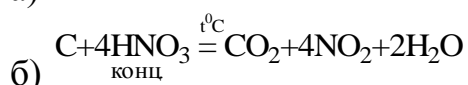


Ці процеси широко використовують у металургії при добуванні металів.

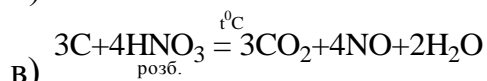
5) із кислотами:



а) конц



б)



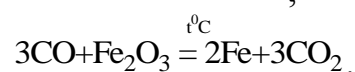
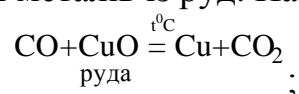
в)

Кисневмісні сполуки Карбону:

Хімічні властивості карбону (II) оксиду; практичне застосування сполук Карбону(II)

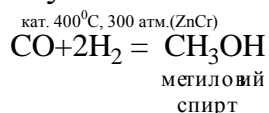
CO - карбону (II) оксид, чадний газ, не утворює солей, безбарвний газ, без запаху, легший за повітря, погано розчиняється у воді, надзвичайно отруйний, оскільки з гемоглобіном утворює міцну сполуку і цим блокує перенесення кисню від легенів до тканин організму. При надходженні свіжого повітря ця сполука руйнується. У кількостях, небезпечних для життя, він міститься у вихлопних газах автомобілів, тому гаражі треба добре провітрювати, особливо під час пуску двигунів.

При високих температурах CO – сильний відновник для добування багатьох металів із оксидів. Цю його властивість використовують при виплавці металів із руд. Наприклад:



На повітрі карбон (II) оксид горить синім полум'ям із виділенням значної кількості теплоти, тому входить до складу деяких видів газоподібного палива – генераторного ($CO + N_2$) і водяного ($CO + H_2$)

За наявності цинк-хромових каталізаторів, температури 4000C і тиску 300атм. CO сполучається з воднем, утворюючи метанол, який широко застосовується в хімічних виробництвах:

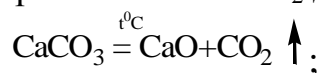


Карбон (IV) оксид, хімічні властивості, практичне застосування

CO₂ - карбон (IV) оксид, вуглекислий газ – безбарвна газоподібна речовина, у 1,5 раза важчий за повітря, тому його можна “переливати” з однієї посудини в іншу. Не підтримує горіння і дихання. Запалена скалка в ньому гасне, а люди і тварини при значних його концентраціях задихаються (10%). Часто в небезпечних кількостях він накопичується в шахтах, криницях і погребях. Нині існує проблема “парникового ефекту”, який створює надмірна кількість CO₂ в атмосфері через діяльність людини. CO₂ зріджується при кімнатній температурі під тиском 6 МПа (58,5атм). У

рідкому стані зберігається і транспортується в сталевих балонах. Рідкий CO₂ випаровується, відбувається його сильне охолодження і частина газу перетворюється на снігоподібну масу (при температурі 56,2⁰C), яка називається сухим льодом. Його використовують для зберігання продуктів від псування. CO₂ утворюється в природі при горінні та гнитті органічних речовин, у процесах обміну тваринного і рослинного світу; він міститься в повітрі (об'ємна частка 0,03%), а також у багатьох джерельних водах (нарзан, боржомі та ін.).

У промисловості CO₂ добувають прожарюванням вапняку:



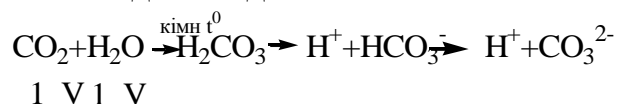
у лабораторних умовах – дією хлоридної кислоти на мармур (або крейду):



Електронна формула карбону (IV) оксиду: $:\ddot{\text{O}} = \text{C} = \ddot{\text{O}}:$.

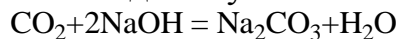
CO₂ виявляє властивості кислотного оксиду:

1) взаємодіє з водою:

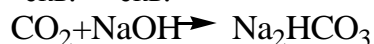


Рівновага дуже зміщена в бік вихідних речовин, тобто дуже мало CO₂ перетворюється на кислоту;

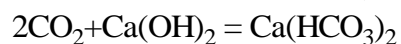
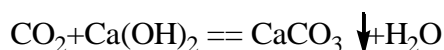
2) взаємодіє з лугами:



екв. экв.

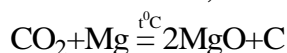
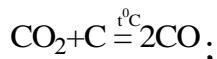


надл.



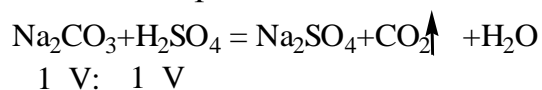
надл. экв.

3) при високих температурах виявляє властивості окисника (взаємодіє з вугіллям і активними металами). Наприклад:



4) $\text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ - реакція, що лежить в основі отримання питної соди.

5) CO₂ використовують також для газування води і напоїв, збереження від псування плодів і овочів у його атмосфері; у вогнегасниках, де відбувається така реакція:

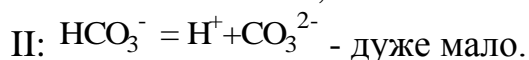
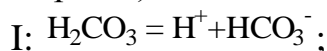


- вогонь гасне, коли в повітрі буде

3% CO₂.

Карбонатна кислота та її солі, практичне застосування

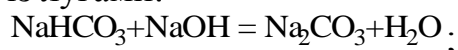
H_2CO_3 – карбонатна кислота існує в розчині, при нагріванні розкладається на CO_2 і H_2O . Як двохосновна, вона дисоціює ступінчасто (це слабкий електроліт):



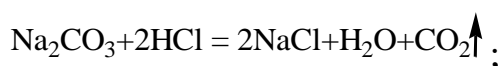
Карбонатна кислота утворює два ряди солей: середні (карбонати) і кислі (гідрогенкарбонати): K_2CO_3 , Na_2CO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, CaCO_3 ↓, KHCO_3 , NaHCO_3 , NH_4HCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ та ін. Карбонати і гідрогенкарбонати лужних металів та амонію добре розчинні у воді.

Солі карбонатної кислоти виявляють загальні властивості солей, зокрема взаємодіють:

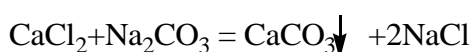
а) із лугами:



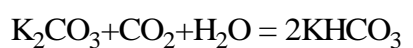
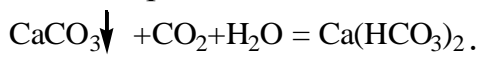
б) із кислотами:



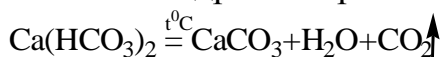
в) з іншими солями:



Солі карбонатної кислоти – сполуки стійкі (на відміну від кислоти). Карбонати лужноземельних металів у воді малорозчинні, гідрокарбонати – розчинні. Гідрогенкарбонати утворюються з карбонатів, карбон (IV) оксиду і води, або внаслідок реакції між основою і кислотою (в надлишку):

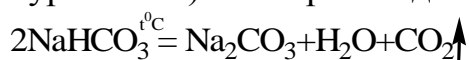


При кип'ятінні гідрогенкарбонати перетворюються на карбонати:

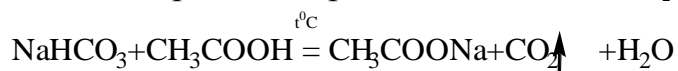


Найбільш практичне значення мають такі солі карбонової кислоти: натрію карбонат Na_2CO_3 ; технічні назви: сода, вуглекисла сода – білий порошок, добре розчинний у воді. З водного розчину випадає в осад у вигляді кристалів: $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Ці кристалогідрати називаються кристалічною содою; при їх прожарюванні утворюється безводна, або кальцинована сода Na_2CO_3 (кальцинація – прожарювання). З кальцинованої соди добувають інші її види: кристалічну, питну. Соду застосовують у виробництві скла, мила, паперу, в побуті як миючий засіб тощо.

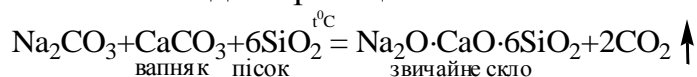
Натрію гідрогенкарбонат NaHCO_3 ; технічні назви – питна сода, двовуглекисла сода – білий порошок, малорозчинний у воді, при нагріванні (до температури 100°C) легко розкладається:



Питну соду використовують у кондитерській справі, в хлібопекарській промисловості, в медицині (приймають при печії), для виробництва штучних мінеральних вод, для спорядження вогнегасників. При нейтралізації (“гасінні”) питної соди оцтовою кислотою, що широко практикується при виготовленні кондитерських виробів, виділяється CO_2^{\uparrow} , який надає пористості:



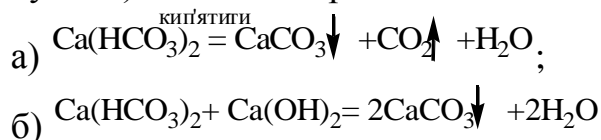
1) Калій карбонат K_2CO_3 , поташ, білий порошок, добре розчинний у воді, міститься у попелі рослин. Застосовують у виробництві рідкого мила, оптичного тугоплавкого скла, пігментів, калійного добрива. В основу виробництва скла покладено реакцію:



$K_2O \cdot CaO \cdot 6H_2O$ - богемське скло (тугоплавке); $K_2O \cdot PbO \cdot 6H_2O$ - криштал. При додаванні деяких інших оксидів до скла отримують кольорове скло: Co_2O_3 - синє, Cr_2O_3 і CuO – зелене, солі золота і селену – рубінове скло, MnO_2 – червонувато-лілове.

2) Кальцій карбонат $CaCO_3$ зустрічається в природі у вигляді крейди, вапняку та мармуру, які використовуються у будівництві. З вапняку добувають негашене вапно (CaO) і карбон (IV) оксид.

3) Кальцію гідрокарбонат $Ca(HCO_3)_2$ і магнію гідрокарбонат $Mg(HCO_3)_2$ зумовлюють тимчасову карбонатну твердість води. Для її усунення необхідно перевести гідрокарбонати (розчинні у воді) у карбонати (нерозчинні у воді) і осад відокремити від води:

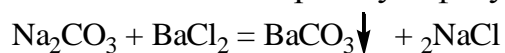


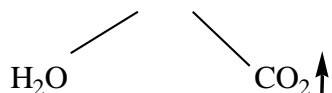
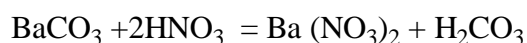
Певні оксиди цих неметалів мають кислотний характер і їм відповідають певні кислоти. Широко застосовуються не тільки кислоти, а й сполуки, утворені на їх основі.

H_2SO_4 – сульфатна кислота, важливий продукт хімічної промисловості, одна із сильних кислот; її застосовують для отримання інших кислот, лугів, солей, добрив, фарб. Сульфур (IV) оксид – використовують для відбілювання і як дезінфікуючу речовину.

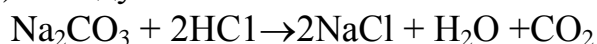
Багато сполук фосфору застосовують як добрива, а деякі сполуки кремнію – для виготовлення скла, фарб. Дорогоцінні каміння ізумруд, аквамарин – сполуки кремнію.

До I аналітичної групи аніонів належать: CO_3^{2-} – карбонат-аніон; SO_4^{2-} – сульфат-аніон; PO_4^{3-} – фосфат-аніон; SiO_3^{2-} – силікат-аніон. Груповий реагент – барію хлорид – $BaCl_2$. З солями барію вони утворюють осад, що не розчиняються у воді. Але ці солі добре розчиняються у розбавлених кислотах (за виключенням барію сульфату – $BaSO_4$).

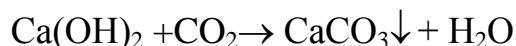




Карбонат-аніон CO_3^{2-} можна виявити дією на солі карбонати сильними кислотами. Кислоти розкладають солі карбонатної кислоти з виділенням карбон (IV) оксиду:

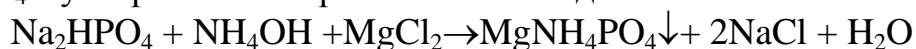


Карбон (IV) оксид можна виявити вапняною водою (насичений розчин $\text{Ca}(\text{OH})_2$):



Фосфат-аніон PO_4^{3-} можна виявити такими реакціями:

1. Магnezіальна суміш (суміш MgCl_2 , NH_4OH і NH_4Cl) з фосфат-аніоном PO_4^{3-} утворює білий кристалічний осад:



2. Молібденова рідина (розчин амоніаку молібдат $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ в нітратній кислоті) утворює жовтий кристалічний осад амоніаку фосформолібдат.

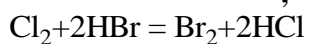
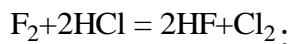
Ацетат-аніон CH_3COO^- належить до III групи аніонів, яка не має групового реагенту. Виявити ацетат-аніон CH_3COO^- можна взаємодією із спиртами. Утворюються етери, які можна визначають за запахом.

Сульфатна кислота при взаємодії з ацетатами витісняє із них вільну ацетатну кислоту, яка, випаровуючись при нагріванні, надає розчину специфічного запаху оцту.

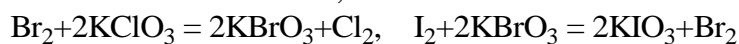
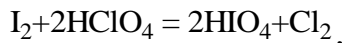
2. Галогени. Якісний аналіз другої аналітичної групи аніонів

Елементи VII A підгрупи називаються галогенами, тобто ті, що “народжують солі”. До них належать: Флуор, Хлор, Бром, Іод, Астат (добутий штучним шляхом). Солі називаються галіди, зокрема: фториди (флуориди), хлориди, броміди, йодиди. Хімічна активність галогенів знаходиться в залежності від радіуса їхніх атомів. На зовнішньому енергетичному рівні галогени мають по сім електронів (s^2p^5). До завершення стійкого 8-електронного шару їм не вистачає тільки одного електрона, тому галогени – дуже сильні окисники. Оскільки вони мають значну спорідненість до електрона і високу електронегативність, то їхні атоми легко перетворюються в негативні йони з електронною структурою s^2p^6 . Найбільшу електронегативність має Флуор (4, 10). Він є потужним окисником, у всіх сполуках має ступінь окиснення -1 , на відміну від інших галогенів, ступінь окиснення яких становить від -1 до $+7$. Усі галогени, за винятком Астату та Йоду, є типовими неметалами. Окисні властивості атомів галогенів зменшуються від F до I: $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$. Найсильнішим окисником є атом F, найслабшим окисником серед галогенів – атом I. Відновні властивості йонів галогенів зростають від йонів F до йонів I: $\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$. Найсильніші відновні властивості має I^- , найслабші – F^- (може віддати електрон тільки

під дією електричного струму). Сильніші окисники серед галогенів витісняють слабкіші зі сполук галогенів із металами і воднем:



Сильніший відновник серед галогенів витісняє слабкіші відновники галогенів із кисневмісних сполук:

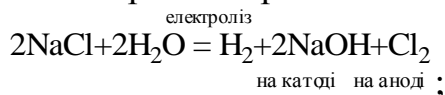


Сила (ступінь дисоціації) галогеноводневих кислот зростає зі зменшенням електронегативності галогенів (зверху вниз), бо зменшується міцність зв'язку між Н – галоген: $HI \rightarrow HBr \rightarrow HCl \rightarrow HF$. Кисневі сполуки галогенів нестійкі, стійкість їх зростає від Флуору до Йоду.

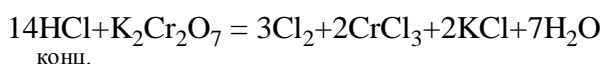
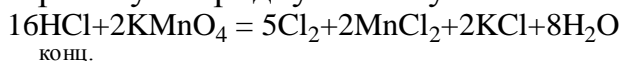
Хлор та його властивості

Хлор у зв'язаному стані міститься у гірських породах, у природних водах, рослинних і тваринних організмах. У вільному стані хлор існує лише у вулканічних газах. У земній корі його міститься $4,5 \cdot 10^{-2}\%$. Основною природною сировиною для добування хлору є галіт $NaCl$. Поширені у природі також інші мінерали Хлору: сильвін KCl , сильвініт, $KCl \cdot NaCl$, карналіт $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Води морів і океанів містять 0,8 – 0,3% $NaCl$. У результаті їх висихання утворилися поклади “кам'яної солі” $NaCl$. Вода озер Ельтон та Баскунчак насичена розчином $NaCl$. У вільному стані хлор як просту речовину можна отримати такими методами:

1. електролізом розплавів або розчинів хлоридів:



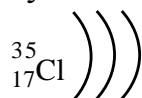
2. дією сильних окисників ($KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, $KClO_3$, MnO_2 , PbO_2) на концентровану хлоридну кислоту:



За фізичним станом хлор – газ жовто-зеленого кольору з характерним різким задушливим запахом; отруйний, діє подразливо на слизову оболонку дихальних шляхів. Вдихання великої кількості хлору призводить до задухи. При звичайній температурі хлор під тиском (≈ 4 атм) легко зріджується в оранжево-жовту рідину. Температура кипіння хлору $-34,1^\circ C$, плавлення – $101^\circ C$. При $20^\circ C$ в одному об'ємі води розчиняється два об'єми хлору. Такий розчин називають хлорною водою; вона позначається Cl_2 .

Відносна атомна маса $A_r(Cl) = 35,5$. Відносна молекулярна маса $M_r(Cl) = 71$. Хімічна формула простої речовини хлору – Cl_2 .

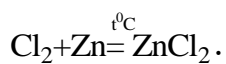
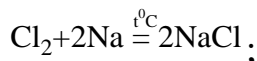
Будова атома Хлору:



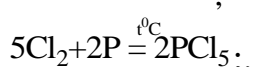
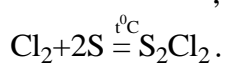
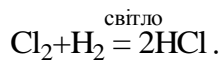
2 8 7 - $3s^2 3p^5$ – належить до р- елементів.

При утворенні хімічних сполук Хлор може приєднувати один електрон або віддавати 1, 3, 5, 7 електронів, набуваючи ступеня окиснення від -1 до $+7$; Cl^- – тільки відновник, Cl^{+7} – тільки окисник, у проміжних ступенях окиснення водночас і окисник, і відновник. Хлор хімічно дуже активний елемент. У вигляді простої речовини Cl_2 взаємодіє:

1) зі сплавами майже всіх металів. Наприклад:



2) з багатьма неметалами, окрім з азоту, кисню, вуглецю:



3) з водою:

а) $2 \text{ об'єми Cl}_2 + 1 \text{ об'єм H}_2\text{O} \rightarrow$ хлорна вода (Cl_2)

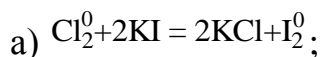
б) $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$ (гіпохлоритна кислота)

4) при пропусканні хлору (Cl_2) через холодний водний розчин натрій гідроксиду утворюються солі хлоридної і гіпохлоридної кислот (натрій хлорид і натрій гіпохлорид); цей розчин називають жавелевою водою:

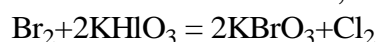
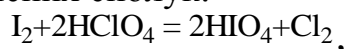


жавелева вода

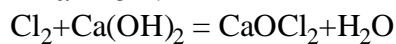
5) як сильний окисник хлор взаємодіє зі складними сполуками, що містять елементи, здатні окиснюватися до більш високого ступеня окиснення:



в) сильні відновники серед галогенів (йод, бром) витісняють хлор із кисневмісних сполук:



1) із сухим гашеним вапном:



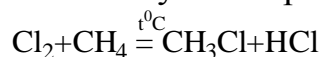
гашене вапно хлорне вапно

2) із гарячим калій гідроксидом:



бертолетав сіль

3) із багатьма органічними сполуками при нагріванні:

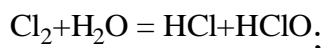
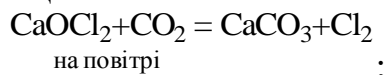


Практичне застосування хлору і деяких його сполук

Для дезінфекції питної води ($1,5\text{г}$ хлору на 1м^3 води); вибілювання борошна та бавовняних тканин (вовну і шовк руйнує); отримання хлоридної

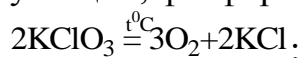
кислоти, хлорного вапна, жавелевої води; як холодоагент CCl_2F_5 для холодильних установок; отрутохімікатів, лікарських речовин, пластичних мас.

1. Хлорне вапно CaOCl_2 – використовують для знешкодження мікроорганізмів і вибілювання бавовняних тканин. Ця властивість базується на такій реакції:



$\text{HClO} = \text{HCl} + \text{O}$ - атомарний Оксиген вбиває мікроби і вибілює матеріали;

2. KClO_3 – використовують в сірниковому виробництві, оскільки він утворює з вуглецем, фосфором і сіркою запальовальну суміш:



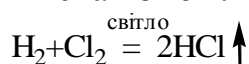
3. Жавелева вода $\text{NaCl} + \text{NaClO}$ – для відбілювання бавовняно-паперових тканин.

4. Хлорати натрію, магнію і кальцію (NaClO_3 , $\text{Mg}(\text{ClO}_3)_2$, $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$) – використовують для виготовлення отрутохімікатів (гербіцидів).

5. Фреон CCl_2F_2 – як холодоагент у холодильних установках.

Водневі сполуки хлору, їх практичне застосування

Хлороводень $\text{HCl}\uparrow$ – безбарвний газ із різким запахом, не горить. Під тиском приблизно 9,3 кПа при звичайній температурі зріджується у рідину, що кипить при температурі $-84,8^\circ\text{C}$ і твердне при температурі $-114,2^\circ\text{C}$. Рідкий хлороводень є поганим розчинником для більшості неорганічних сполук. Добувають хлороводень при нагріванні або сильному освітленні сонячним світлом хлору і водню; реакція відбувається з вибухом за ланцюговим механізмом:

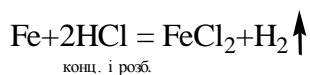


- це основний промисловий спосіб добування хлороводню.

При розчиненні у воді хлороводню утворюється хлоридна (соляна, або хлороводнева кислота). Хлороводень широко використовують для добування синтетичних каучуків, хлористого етилу з етилену, хлористого метилу з метанолу тощо.

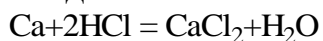
Хлоридна (соляна, або хлороводнева) кислота – HCl є однією з найважливіших кислот у хімічній промисловості. Чиста кислота – безбарвна рідина з різким характерним для хлороводню запахом. Концентрована кислота містить 37% хлороводню і має густину $1,19\text{г/см}^3$. Внаслідок виділення хлороводню така кислота димить на повітрі, звідси походить ще одна її назва – димуча кислота. Хлоридна (соляна, хлороводнева) кислота є хімічно дуже активною речовиною, сильний електроліт. Хлоридна кислота взаємодіє:

1) з металами, що стоять в електролітичному ряді напруг до Гідрогену. Наприклад:

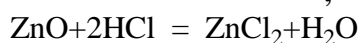


конц. і розб.

2) з оксидами основними і амфотерними. Наприклад:

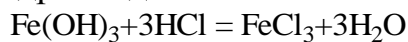


конц. і розб.



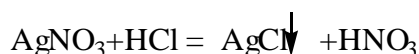
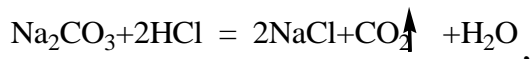
конц. і розб.

3) з гідроксидами:

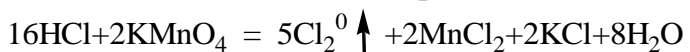


4) витісняє кислоти з фосфатів, силікатів, боратів, карбонатів, нітратів

ТОЩО:



5) концентрована хлоридна кислота взаємодіє з сильними окисниками, виявляючи відновні властивості. Наприклад:



Зберігають і транспортують хлоридну кислоту у сталевих цистернах, покритих усередині кислотостійкою гумою, або в скляних балонах.

Застосування хлору:

1) для добування хлоридів металів (Zn, Mn, Fe), водню, хлору, амоній хлориду, карбонатної кислоти;

2) для виробництва ліків, барвників, у шкіряній промисловості (для обробки шкур перед промисловим вичищенням), лудильній і паяльній справі (для очищення поверхні металів від оксидів, карбонатів) і в інших виробництвах;

3) хлоридна кислота входить до складу шлункового соку.

Суміш концентрованих HCl і HNO₃ в об'ємному співвідношенні 1:3 є добрим розчинником для золота і платини.

Солі хлоридної кислоти називаються хлоридами. Більшість із них розчинні у воді. Погано розчиняються солі одновалентної Cu, а також Ag, Pb (CuCl, AgCl, PbCl₂). Хлориди широко застосовують у металургійній, харчовій, фармацевтичній, миловарній та інших галузях. Так, натрій хлорид використовують у харчовій промисловості і в побуті (кухонна сіль), для добування хлору, водню, натрій гідроксиду, хлоридної кислоти, питної соди та ін. Калій хлорид – цінне калійне добриво. Цинк хлорид застосовують для просякнення деревини, щоб запобігти гниттю, при паянні; хлорид срібла – у фотоіндустрії, бо він під дією світла розкладається з виділенням срібла. Сулема HgCl₂ – сильна отрута, незамінна як для дезінфікуючий засіб у медицині і протравлювач насіння в сільському господарстві. Каломель Hg₂Cl₂ – неотруйна речовина, застосовують у медицині як послаблюючий засіб.

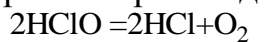
Оксигеновмісні сполуки Хлору, їх практичне значення

Сполуки Хлору (оксиди) отримують опосередкованим шляхом, тому що хлор безпосередньо з киснем не сполучається. Оксиди хлору – реакційно здатні, нестійкі вибухові речовини. У кисневих сполуках Хлор виявляє

позитивний ступінь окиснення. Хлор (I) оксид Cl_2O – жовто-бурий газ, який легко зріджується у червоно-буру рідину з температурою кипіння $+2^\circ\text{C}$. При взаємодії з водою утворює гіпохлоритну (хлорнуватисту) кислоту HClO , яка відома лише у розчині, в якому спостерігається рівновага:



Це дуже слабка кислота, яку витісняє з її солей навіть карбонатна кислота. У розчині розкладається:

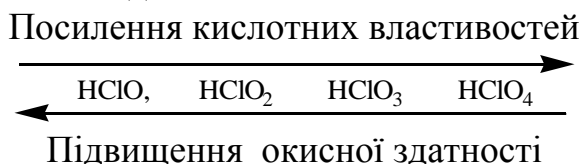


Гіпохлоритна (хлорнуватиста) кислота – сильний окисник, який застосовують в органічному синтезі, у дезінфікуючих засобах, вибілюванні бавовняних тканин.

Хлор (IV) оксид ClO_2 – жовто-зелений газ. При взаємодії з водою утворюється дві кислоти: хлоритна (хлориста) HClO_2 і хлоратна (хлорнувата) HClO_3 :

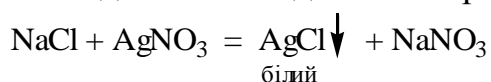


Хлоритна кислота практичного значення не має. Її солі називаються хлоритами, у кислому середовищі виявляють сильні окисні властивості. Хлоратна кислота HClO_3 – сильна кислота, існує тільки в розчині. Її солі – хлорати, найважливішою серед них є калію хлорат KClO_3 (бертолетова сіль), який використовують у артилерійській справі для виготовлення запалів, займистих та вибухових речовин. Хлор (VI) оксид Cl_2O_6 ClO_3^- рідина темного кольору, що димить на повітрі і твердне при температурі -78°C . З водою утворює дві кислоти: хлоратну HClO_3 і перхлоратну (хлорну) HClO_4 , яка є найстійкішою серед кисневмісних кислот Хлору. HClO_4 застосовують для окиснення органічних речовин, розкладання руд і мінералів при їх аналізі, розчинення сталей; як осушувач тощо. Вона є складовою твердого ракетного палива. Її солі називаються перхлоратами. Хлор (VII) оксид Cl_2O_7 – оліїста рідина з температурою кипіння 830°C , нестійка, при ударі вибухає. З водою утворює перхлоратну (хлорну) кислоту. Зіставлення властивостей оксигеновмісних кислот хлору свідчить про те, що кислотні властивості посилюються при переході від гіпохлоритної (хлорнуватистої) до перхлоратної (хлорної), а окисна здатність – навпаки:



Галогени утворюють другу аналітичну групу аніонів. До II аналітичної групи аніонів належать: Cl^- – хлорид-аніон; Br^- – бромід-аніон; I^- – йодид-аніон; S^{2-} – сульфід-аніон.

Груповим реагентом на аніони другої групи є розчин аргентум нітрату в присутності нітратної кислоти. Випадають осади, що різняться забарвленням і відношенням до певних розчинників.

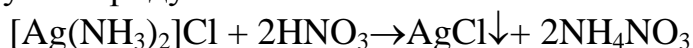


Аніони галогенів у досліджуваних зразках виявляють за допомогою відповідних якісних реакцій. Аргентум нітрат утворює з аніоном хлориду білий пухкий осад хлориду срібла, не розчинний у кислотах, але розчинний в амоніаку (на відміну від йодиду і сульфїду срібла).

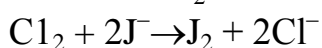
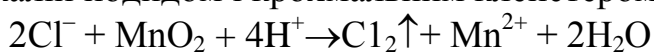
$\text{NaCl} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} \downarrow + \text{NaNO}_3$ – білий осад, у кислотах не розчиняється, розчиняється у розчині амоніаку:



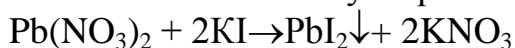
За дії нітратної кислотої комплексний йон руйнується, і знову випадає осад аргентум хлориду:



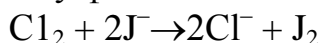
Окисники MnO_2 , PbO_2 та інші окиснюють аніон хлориду до вільного хлору, який можна виявити за запахом і посинінням паперу, змоченого розчином калій йодидом і крохмальним клейстером:



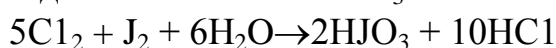
Аніони J^- з катіонами Pb^{2+} утворюють золотистий осад PbI_2 .



Хлорна вода є важливим реактивом на йодид-аніони. При додаванні її до розчинів йодидів у кислому середовищі відбувається окиснення аніон йоду до вільного йоду, який забарвлює крохмаль у синій колір, а органічні розчинники – у фіолетовий:



При надлишку хлорної води фіолетовий колір зникає внаслідок утворення йодноватої кислоти HJO_3 :

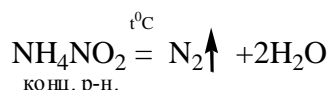


Аніони Br^- при взаємодії з хлорною водою окислюються до вільного бром, і розчин набуває бурого кольору. Якщо до нього додати бензен і перемішати, то бензен забарвлюється в червоно-бурий колір.

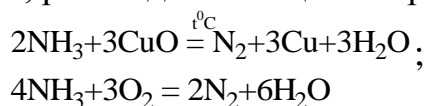
3. Нітроген. Якісний аналіз третьої аналітичної групи аніонів

Нітроген – найпоширеніший у природі серед елементів п'ятої групи. Його вміст у земній корі та атмосфері становить приблизно 0,03%. Основним джерелом азоту як простої речовини є атмосферне повітря, в якому його міститься за масою 75,6%, 8млн. тонн над 1 км² земної поверхні і 78% - за об'ємом. У зв'язаному стані елемент Нітроген мало поширений у природі. Винятком є поклади чилійської селітри NaNO_3 , на яку багаті прибережні райони Чілі. Ще є індійська селітра KNO_3 , невеликі кількості Нітрогену у вигляді сполук NH_3 , NO , HNO_3 містяться в повітрі і є результатом гниття нітрогеновмісних органічних сполук. Він входить до складу вугілля і торфу ($\approx 15\%$), а значна його кількість – є складовою білків рослинного і тваринного походження, нуклеїнових кислот і деяких інших органічних сполук. Основну масу азоту як простої речовини добувають із рідкого повітря фракційною перегонкою. Остільки азот має нижчу температуру кипіння (-196°C), ніж кисень (-138°C), то при нагріванні рідкого повітря спочатку відганяється азот,

а рідке повітря збагачується киснем. У лабораторних умовах невелику кількість азоту можна добути нагріванням концентрованого розчину амонію нітриту:



Азот можна також добути з амоніаку та інших азотовмісних сполук при їх окисненні, розкладанні тощо. Наприклад:



Нітроген вперше виділив із повітря англійський хімік Резерфорд у 1772 році. Це безбарвний газ, без запаху і смаку, погано розчиняється у воді. Азот не підтримує дихання і тому дістав назву “безжиттєвий” (від грец. “азоос”). Латинська назва елемента Нітрогеніум означає: той, що народжує селітри.

Властивості Нітрогену, практичне застосування

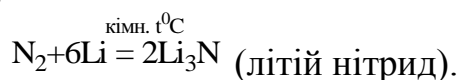
У періодичній системі елементів Нітроген розміщений у п'ятій групі, головній (A) підгрупі, у другому періоді; порядковий номер 7, відносна атомна маса $A_r(\text{N})=14$. Хімічна формула простої речовини азоту – N_2 . Відносна молекулярна маса – $M_r(\text{N}_2) = 28$. Виходячи з періодичної системи

елементів, можна записати будову атома Нітрогену: ${}_{7}^{14}\text{N} \left(\left(\left(\left(\left(\left(1s^2 2s^2 2p^3 \right) \right) \right) \right) \right) \right) - p$ елемент. Кількість валентних \bar{e} , які розміщені на s- і p- підрівнях другого (останнього) енергетичного рівня – 5. При утворенні хімічних зв'язків Нітроген може виявляти вищий ступінь окиснення +5, що відповідає номеру групи. Крім того, він може мати ступені окиснення –3 (приєднує три \bar{e}), +1, +2, +3, +4, +5. N^{+5} – тільки окисник; N^{-3} – тільки відновник; у проміжних ступенях окиснення – і окисник, і відновник. Нітроген – типовий неметал, за звичайних умов досить пасивний. Інертність його зумовлена високою стійкістю молекули N_2 , в якій атоми сполучаються потрійними ковалентними зв'язками. 2p- підрівень Нітрогену має три неспарених електрони, які утворюють σ - і два π - зв'язки.

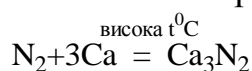
Нітроген виявляє такі хімічні властивості, взаємодіючі:

1) з металами.

За звичайних умов азот реагує лише з деякими активними металами, наприклад, літієм:

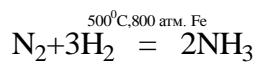


З іншими металами (Na, Ca, Mg, Al, Ti та ін.) може утворювати нітриди тільки при високих температурах. Наприклад:

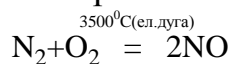


2) з неметалами.

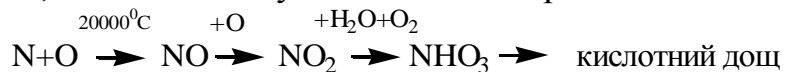
Велике практичне значення має реакція між азотом і воднем при $t^{\circ} 500$, тиску 800атм і наявності залізного каталізатора; таким чином одержують штучний амоніак:



З киснем при високій температурі:



Реакція, що може відбуватися під час грози:



3) зі сполуками.

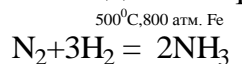
Практичне значення має реакція азоту з кальцій карбідом, внаслідок якої утворюється ціанамід, використовуваний як добриво:



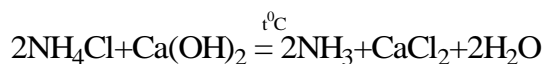
Азот застосовується для виробництва амоніаку (NH_3), кальцій ціанаміду (CaCN_2 – добриво). Ним заповнюють електролампи для створення інертного середовища, оскільки азот не реагує з металом. У атмосфері азоту консервують харчові продукти, щоб запобігти їхньому окисненню. Нітроген необхідний для існування живої природи (білки, нуклеїнові кислоти та ін.). У природі здійснюються процеси зв'язування нітробактеріями вільного азоту із повітря і засвоєння його рослинами у складі певних сполук.

Гідрогеновмісні сполуки Нітрогену

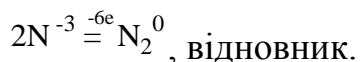
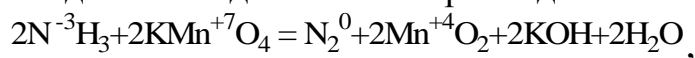
Амоніак NH_3 – безбарвний із різким запахом газ, отруйний, легший за повітря. При тиску 8610кПа і температурі 20°C він зріджується у безбарвну рухливу рідину, температура кипіння якої $-33,4^\circ\text{C}$. Продуктивним методом отримання є метод його прямого синтезу:



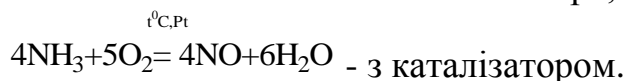
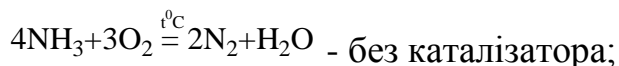
У лабораторних умовах невеликі кількості амоніаку добувають, діючи основами на солі амонію:



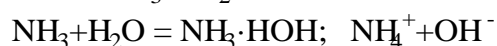
Нітроген у NH_3 має ступінь окиснення -3 , тому амоніак у хімічних реакціях може діяти як відновник. Наприклад:



Амоніак взаємодіє з киснем (без каталізатора і з каталізатором); реакцію використовують при технічному способі добуванні нітратної кислоти:

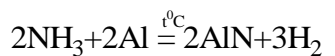


Амоніак добре розчиняється у воді: при температурі 20°C один об'єм води розчиняє 750 об'ємів амоніаку; при цьому реалізується водневий зв'язок між молекулами NH_3 і H_2O :

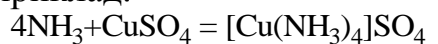


Водні розчини амоніаку мають слабо лужну реакцію. Концентрований водний розчин містить 25% NH₃ і називається нашатирним спиртом. У аптеках продається 10%-ний NH₄OH.

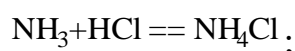
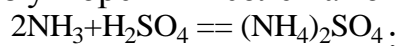
З металами при високій температурі утворюються нітриди і виділяється водень:



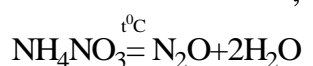
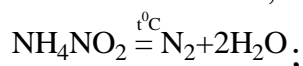
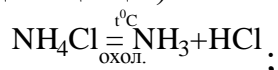
Неподілена електронна пара Нітрогену надає молекулі амоніаку властивості донора, завдяки чому він бере участь в утворенні комплексних сполук, наприклад:



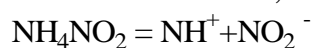
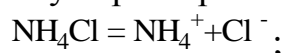
Висока донорна активність амоніаку зумовлює легку взаємодію його з кислотами з утворенням солей амоніаку:



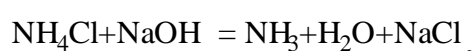
При нагріванні сухі амонійні солі розкладаються відповідним чином (термічна дисоціація).



Зі зростанням сили кислоти підвищується термічна стійкість солей. Для солей амоніаку характерна електролітична дисоціація:



Усі солі амоніаку розкладаються лугами при нагріванні, наприклад:



Катіони амоніаку NH₄⁺ за кислотно-лужною класифікацією належать до I першої аналітичної групи катіонів. Луги розкладають солі амоніаку з виділенням газоподібного амоніаку:



Виявити амоніак можна також вологим червоним лакмусовим папірцем. Дуже чутливою на NH₄⁺ є реакція з реактивом Несслера; при цьому утворюється червоно-бурий осад.



Застосування амоніаку і солей амоніаку

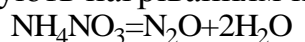
NH₃ застосовують для отримання нітратної кислоти, добрив, аміачної води, солей амоніаку, які входять до складу мінеральних добрив (амофос – NH₄H₂PO₄, діамфос – (NH₄)₂HPO₄, аміачна селітра – NH₄NO₃). Рідкий амоніак використовують у промислових холодильних установках як розчинник, для синтезу різних сполук тощо. Водневий розчин амоніаку застосовують у медицині. Найважливіші солі цієї сполуки – хлорид, нітрат,

карбонат, сульфат. NH_4Cl використовують при паянні металів; як електроліт у сухих батареях, у виробництві соди, в медицині і ін. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ застосовують у хімічних лабораторіях, хлібопекарській промисловості, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ і $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ – як мінеральні добрива.

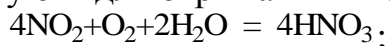
Оксигеновмісні сполуки Нітрогену, їх властивості, практичне застосування

Нітроген оксиди; нітритна (азотиста) кислота та її солі

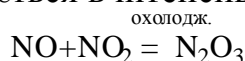
Безпосередньо з киснем азот сполучається лише при високій температурі ($3000^\circ\text{C} - 3500^\circ\text{C}$) з утворенням нітрогену (II) оксиду NO . Інші оксиди можна добути тільки опосередкованим шляхом. Нітрогену (I) оксид N_2O отримують нагріванням нітрату амоніаку:



N_2O – безбарвний газ із приємним запахом і солодкуватим смаком. Він виявляє своєрідну фізіологічну дію, за що дістав назву “звеселяючий газ”. У суміші з киснем використовується як наркотичний засіб. N_2O належить до несолетворних оксидів. Нітроген (II) оксид NO – безбарвний газ, несолетворний, але хімічно активний. Кисень перетворює NO в NO_2 . Нітроген (IV) оксид NO_2 – бурий отруйний газ, легко зріджується у безбарвну рідину, що кипить при температурі $21,3^\circ\text{C}$ і твердне при температурі -11°C з утворенням безбарвних кристалів NO_2 . Його використовують для отримання HNO_3 :

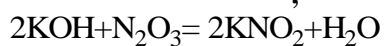
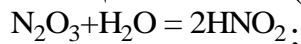


Нітрогену (III) оксид N_2O_3 відомий у твердому стані. Його можна добути охолодженням суміші газів NO і NO_2 , яка нижче за 0°C перетворюється в інтенсивно-синю рідину:

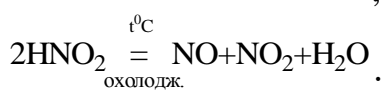
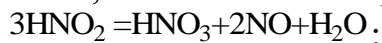


нагрів

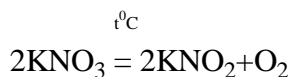
У рідкому стані цей оксид значною мірою дисоціює. При розчиненні N_2O_3 утворюється нітритна (азотиста) кислота HNO_2 , а при взаємодії його з основами – солі цієї кислоти (нітрити):



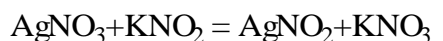
Нітритна (азотиста кислота) – слабкий електроліт. Вона відома лише у водному розчині, який нестійкий і розкладається:



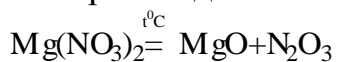
На відміну від кислоти її солі (нітрити) досить стійкі. Нітрити лужних і лужноземельних металів добувають термічним розкладанням відповідних нітратів:



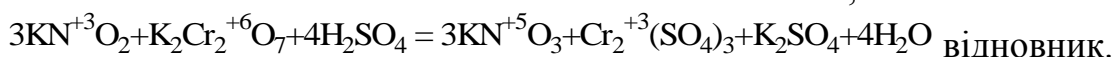
Нітрити інших металів можна добути за допомогою реакції подвійного обміну:



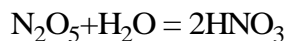
Нітрити лужних металів при нагріванні плавляться без розкладу, а інших металів – розкладаються на оксиди металів і нітроген оксиди:



У окисно-відновних процесах нітритна кислота та її солі виявляють як окисну, так і відновну функції:

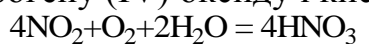


Нітроген (V) оксид N_2O_5 – біла кристалічна речовина, термічно нестійка, легко розкладається на нітроген (IV) оксид і кисень, завдяки чому він є сильним окисником. З водою утворює нітратну (азотну) кислоту:



Нітратна (азотна) кислота та її солі, практичне застосування

Нітратна (азотна) кислота HNO_3 – одна з найважливіших сполук нітрогену. Сучасний промисловий метод її добування полягає у розчиненні суміші нітрогену (IV) оксиду і кисню у воді:

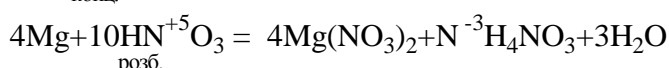
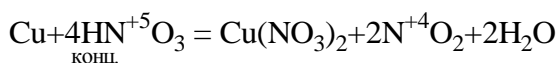


За цим методом добувають 65-70%-ний розчин кислоти, густина якого становить 1,4 – 1,42 г/см³. Більш концентровану HNO_3 можна отримати перегонкою 65%-ного розчину з концентрованою сульфатною кислотою, яка є водовідбірним засобом. HNO_3 – безбарвна рідина, густина якої дорівнює 1,52 г/см³, температура кипіння – 84⁰С, а плавлення – 41,6⁰С. Димуча HNO_3 (100%-на) уже при кімнатній температурі під дією світла частково розкладається з утворенням NO_2 (жовтіє, а потім буріє):

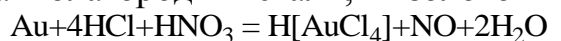


Концентрована нітратна кислота – сильний окисник, але Au, Pt, Ir та інші малоактивні метали з нею не взаємодіють. Al, Cr і Fe вона пасивує, утворюючи стійкі проти дії кислоти оксидні плівки (при нагріванні взаємодіє). Залежно від концентрації кислоти та активності металу можуть утворюватися різні продукти відновлення N^{+5} .

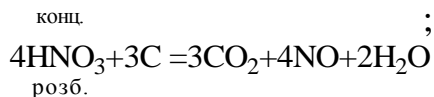
Неактивні метали	Конц. HNO_3 Розбавл. HNO_3	Продукти відновлення: NO_2 NO
Активні метали	Конц. HNO_3 Розбавл. HNO_3	Продукти відновлення: N_2O , N_2 , NH_4NO_3 , NO_2 N_2O , N_2 , NH_4NO_3



Суміш концентрованих кислот 3V HCl і 1V HNO₃ (“царська горілка”) розчиняє такі благородні метали, як золото і платину:



Нітратною (азотною) кислотою (концентрованою) окиснюється багато неметалів:



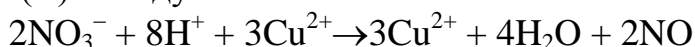
Концентрована нітратна кислота енергійно взаємодіє з органічними речовинами (окиснює або нітрує їх), приміром, нітробенzenом, тринітротолуєном, нітрогліцерином. Нітратну кислоту використовують для виробництва азотних добрив, пластичних мас, синтетичних волокон, барвників, лаків, лікарських, вибухових речовин, сульфатної кислоти (за нітрозним методом), для розчинення металів, що не взаємодіють з іншими кислотами. Солі нітратної кислоти – нітрати, їх називають також селітрами: NH₄NO₃, KNO₃, NaNO₃. Всі нітрати добре розчиняються у воді. NH₄NO₃ застосовують для виготовлення добрив і вибухових речовин; KNO₃, NaNO₃ – для виробництва добрив. Водні розчини нітратів не виявляють окисних властивостей. Амоніак спричиняє токсичну дію, викликає ураження очей та дихальних шляхів, задуху і запалення легень. Всі нітроген оксиди, за винятком N₂O, отруйні. Максимально допустимий вміст нітроген оксидів у повітрі виробничих приміщень становить 0,005 мг/л. Токсичними є солі нітритної кислоти, нітратна кислота.

До III аналітичної групи аніонів належать NO₃⁻ – нітрат-аніон; NO₂⁻ – нітрит-аніон; CH₃COO⁻ – ацетат-аніон

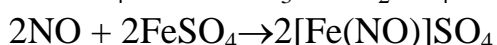
Солі Ba²⁺ і Ag⁺ цих аніонів розчинні. Груповий реагент відсутній.

Нітрат-аніон NO₃⁻ можна виявити реакцією з дифеніламіном [C₆H₅]₂NH при цьому розчин набуває інтенсивно-синього забарвлення.

Металічна мідь у концентрованій сульфатній кислоті відновлює NO₃⁻ до нітроген (II) оксиду:

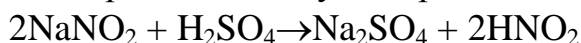


Ферум (II) сульфат з аніоном NO₃⁻ в концентрованому розчині сульфатної кислоти утворює комплексну сполуку бурого кольору [Fe(NO)]SO₄:

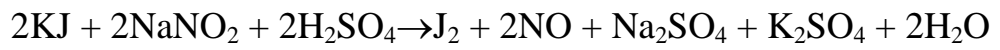


Реакції, наведені для нітрат-аніона, характерні також і для нітрит-аніона. Відрізнити NO₃⁻ від NO₂⁻ можна такими реакціями:

1. Кислоти розкладають усі нітрити з виділенням нітроген оксидів:



2. Йодид калію в присутності розбавленої сульфатної кислоти окиснюється нітритами до вільного йоду:



Вільний йод визначають за посинінням крохмальної смужки паперу.

3. Сульфанілова кислота ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$) і α -нафтиламін ($\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{NH}_2$) при взаємодії з нітрит-аніонами утворює азобарвник червоного кольору ($\text{H}_2\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{N}=\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$).

Контрольні запитання до модуля II

1. Сутність і завдання аналітичної хімії.
2. Теоретичні основи якісного аналізу:
3. Аналітичні реакції в якісному аналізі.
4. Значення аналітичної хімії.
5. Кислотно - лужна класифікація катіонів.
6. Основи хімічного аналізу сировини та матеріалів.
7. Класифікація методів аналізу: хімічні, фізичні, фізико-хімічні.
8. Суть якісного аналізу.
9. Вимоги до реакцій в якісному аналізі.
10. Кислотно-лужна класифікація катіонів.
11. Групові реактиви.
12. Дробовий і системний аналіз.
13. Аналітичне визначення катіонів металів I аналітичної групи.
14. Аналітичне визначення катіонів металів II аналітичної групи
15. Аналітичне визначення катіонів металів III аналітичної групи
16. Аналітичне визначення катіонів металів VI аналітичної групи
17. Запис рівнянь реакцій якісного визначення катіонів усіх груп.
18. Аналітична класифікація аніонів.
19. Аналітичне визначення аніонів I аналітичної групи
20. Аналітичне визначення аніонів II аналітичної групи
21. Аналітичне визначення аніонів III аналітичної групи
22. Запис рівнянь реакцій якісного визначення аніонів усіх груп.
23. Комплексні сполуки.
24. Аналіз солей невідомого складу, розчинних у воді.
25. Технохімічний контроль катіонів та аніонів у непродовольчих і продовольчих товарах.

МОДУЛЬ III КІЛЬКІСНИЙ АНАЛІЗ

ТЕМА 15. ГРАВИМЕТРИЧНИЙ МЕТОД АНАЛІЗУ

1. Завдання і методи визначення кількісного аналізу

Завданням кількісного аналізу є визначення точного вмісту окремих елементів, їхніх сполук у досліджуваній речовині або в суміші речовин складає. Методи його різноманітні. Їх поділяють на хімічні та фізико-хімічні.

Хімічні методи ґрунтуються на перетворенні досліджуваної речовини внаслідок хімічної реакції в сполуку, властивості якої дозволяють її кількісно визначити.

Фізико-хімічні методи засновані на використанні залежності між хімічним складом речовини та її фізичними властивостями.

Серед хімічних методів кількісного аналізу найпоширенішими є класичні методи: гравіметричний та об'ємний. Фізико-хімічні методи аналізу значно чутливіші, ніж хімічні. Вони дозволяють скоротити термін аналізу, їх легко автоматизувати. Залежно від використання тієї чи іншої фізико-хімічної властивості досліджуваного компонента розрізняють оптичні та електричні методи аналізу.

Серед оптичних методів аналізу вирізняють: 1) колориметричний аналіз; 2) нефелометричний і турбідиметричний аналіз; 3) рефрактометричний аналіз; 4) поляриметричний аналіз; 5) люмінесцентний аналіз.

Серед електрохімічних методів аналізу виділяють такі: 1) кондуктометричний аналіз; 2) потенціометричний аналіз; 3) полярографічний аналіз; 4) електроваговий аналіз; 5) кулонометричний аналіз.

2. Загальна характеристика гравіметричного методу аналізу

Гравіметричний аналіз (гравіметрія) – це хімічний метод кількісного аналізу, що полягає у вимірюванні маси речовини, яку визначають, або її складових, що можуть бути виділені в хімічно чистому стані.

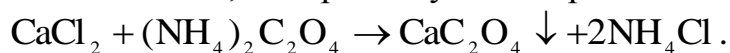
Теоретичною основою гравіметрії є закон методів кількісного визначення речовин. Класичні методи ґрунтуються на реакціях хімічної взаємодії трьох основних типів: кислотно-основні, окисно-відновні реакції та реакції комплексоутворення.

У процесі гравіметричного аналізу компонент, що визначається, може відганятися у формі леткої сполуки (метод відгонки) або осадоутворення у формі малорозчинної сполуки (метод осадження).

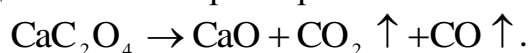
Розрізняють три варіанти методів відгонки: а) досліджувану речовину відганяють із суміші і потім зважують; б) досліджувану речовину відганяють, додають поглинач, який затим зважують (за збільшенням його маси визначають кількість речовини); в) досліджувану речовину відганяють з точної наважки, після чого її зважують і за зменшенням ваги визначають кількість досліджуваної речовини.

Методом відгонки визначають вологість речовини, яку розраховують за різницею ваги наважки до та після висушування речовини до постійної маси.

При застосуванні методів осадження аналіз проводять за масою осаду, що утворюється внаслідок хімічної реакції з реагентом. Осад відділяють (фільтрують), промивають, висушують і зважують. Хімічні реакції відбуваються стехіометрично. За продуктом реакції розраховують кількість речовини, що вступає в реакцію. Наприклад, Ca^{2+} у солях можна визначити методом осадження, використовуючи як реагент амоній оксалат:



Осад CaC_2O_4 відфільтровують, висушують, прожарюють. При цьому кальцій оксалат перетворюється в оксид кальцію:

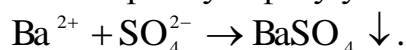


Кальцій оксид зважують і за його кількістю розраховують вміст кальцію в досліджуваній речовині.

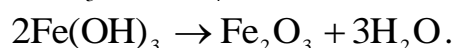
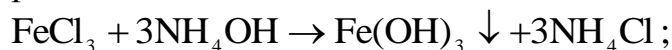
3. Основні реакції гравіметричного аналізу

Найчастіше в аналізі використовують такі хімічні реакції:

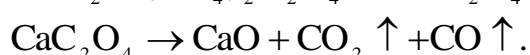
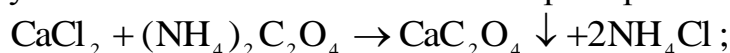
1. Визначення сульфат-іонів або йонів барію здійснюють за допомогою осадження барій сульфату у вигляді кристалічного осаду:



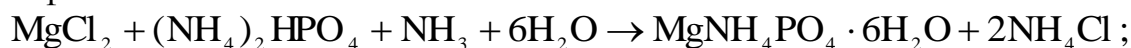
2. Визначення йонів феруму проводять осаджуючи ферум (III)гідроксид у вигляді аморфного осаду з подальшим його прожарюванням:



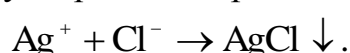
3. Визначення вмісту кальцію в солях, мінералах виконують, осаджуючи Ca^{2+} амоній оксалатом та прожарюючи осад:



4. Магній кількісно визначають за реакцією утворення кристалічного осаду магній-амоній фосфату, який при прожарюванні перетворюється у пірофосфат:



5. Хлориди можна визначати ваговим методом реакцією з AgNO_3 , за якою утворюється кристалічний осад AgCl :



4. Операції гравіметричного аналізу та його практичне значення

Основні етапи гравіметрії здійснюються в такій послідовності:

- 1) відбір середньої проби речовини, яка є об'єктом аналізу;
- 2) взяття точної проби наважки досліджуваного зразка речовини на аналітичних терезах до четвертого знаку після коми

- 3) переведення наважки речовини у розчин дистильованою водою;
- 4) осадження речовини (отримання осаджувальної форми речовини) – реагент-осаджувач повинен найбільш повно осадити досліджувану речовину, добуток розчинності осаду повинен бути мінімальним;
- 5) фільтрування та промивання осаду проводять на скляних або паперових беззольних фільтрах;
- 6) висушування та прожарювання осаду (отримання гравіметричної форми); висушування здійснюють у сушильній шафі при температурі 105-120 °С; прожарювання – в тиглях у муфельній печі до постійної ваги осаду;
- 7) визначення маси речовини у гравіметричній формі;
- 8) обчислення за результатами аналізу.

При виконанні кожної операції аналізу необхідно глибоко розуміти її сутність і деталі техніки експерименту.

Результати гравіметричного визначення найчастіше подають в абсолютних одиницях маси або через масову частку досліджуваного компонента. В розрахунках за результатами вимірювань використовують гравіметричний фактор перерахунку (аналітичний множник):

$$F = n \frac{M_1}{M_2},$$

де M_1 – відносна молекулярна маса речовини, що визначається; M_2 – відносна молекулярна маса речовини у гравіметричній формі; n – стехіометричний індекс еквівалентності M_1 і M_2 .

Значення гравіметричного фактора для значної кількості сполук табульовані і наведені в довіднику (див. додаток). Для обчислення за результатами гравіметричного аналізу необхідно знати лише молярні маси сполук і стехіометричні співвідношення в хімічній реакції, що дозволяє з високою точністю визначати вміст різних речовин. Похибка не перевищує 0,1-0,2 %.

Для встановлення похибки вимірювання розраховують абсолютну і відносну похибку визначення.

Абсолютною похибкою визначення називають відхилення результату аналітичного визначення від дійсного значення вимірюваної величини:

$$\Delta X_i = X_i - \mu, \text{ або } \Delta X = X - \mu.$$

Абсолютна похибка має знак і одиниці вимірювання величини x .

Відотною похибкою визначення називають відношення абсолютної похибки до дійсного значення вимірюваної величини:

$$\frac{\Delta X}{M} \cdot 100 \% .$$

Відносна похибка не має знака.

Гравіметричний аналіз використовують як точний аналіз для стандартизації та оцінки аналітичних визначень. Переваги методу – відсутність операцій градування (калібрування), досить висока точність визначення, незначні матеріальні витрати на просте обладнання. Недоліками

методу є значна тривалість аналізу, що ускладнює виконання серійних аналітичних визначень.

5. Основні вимоги до осадів

Отримані при аналізі осади мають відповідати певним вимогам, а саме: а) осад повинен мати постійний хімічний склад; б) осад має бути практично нерозчинним у воді (його розчинність має не перевищувати $1 \cdot 10^{-5}$ моль/л); в) осад повинен мати структуру, що дозволяє провести всі операції аналізу – фільтрування, промивання, перетворення у вагову форму.

Цим методом можна визначити кристалізаційну воду в солях, катіони Ba^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} в їхніх солях, Ni^{2+} у сталі, аніон PO_4^{3-} у фосфатах. Його застосовують при дослідженні вмісту вологи хлібобулочних виробів різних сортів, овочах, фруктах залежно від різних термінів їх зберігання тощо.

ТЕМА 16. ТИТРОМЕТРИЧНИЙ АНАЛІЗ. МЕТОД НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ

1. Загальна характеристика та особливості титрометричного методу аналізу

Титрометрія – це метод кількісного аналізу, за яким кількість речовини встановлюється шляхом тотожного вимірювання об'єму розчину титранту (реагенту), що вступив у хімічну реакцію з цією речовиною. Концентрація титранту точно відома. Основна операція, під час якої розчин титранту додають до розчину речовини, концентрація та кількість якої визначається, називається титруванням. Кількість (об'єм) титранту точно вимірюють за допомогою бюретки.

Момент завершення хімічної реакції, коли кількості взаємодіючих речовин хімічно еквівалентні, називають точкою еквівалентності (т.е.). Для встановлення моменту завершення реакції в досліджуваній розчин додають індикатор, який змінює свої фізико-хімічні властивості залежно від умов реакційного середовища.

Точка еквівалентності характеризується співвідношенням, що називається законом еквівалентів:

$$C_{\text{екв.}}(A) \cdot V(A) = C_{\text{екв.}}(B) \cdot V(B),$$

де A і B речовини, що під час титрування хімічно взаємодіють.

Це математичне співвідношення закону еквівалентів дає можливість розрахувати концентрацію та масу речовини, яка визначається.

Найчастіше в титрометричному методі аналізу використовують молярну, нормальну концентрації, титр розчину (T). Титр розчину характеризує кількість грамів речовини, що знаходяться в 1 мл розчину:

$$T = \frac{q}{V}$$

де q – кількість речовини, г; V – об'єм розчину, л.

Титр можна розрахувати, знаючи нормальність розчину та еквівалент розчиненої речовини: $T = \frac{N \cdot E}{1000}$.

Титр за досліджуваною речовиною характеризує, яка кількість грамів цієї речовини еквівалентна 1 мл робочого титрованого розчину (точної концентрації): $T_{\text{роб. розч./досл. речов}} = \frac{N_{\text{роб. розч}} \cdot E_{\text{досл. речов}}}{1000}$.

Залежно від типу хімічної реакції, що є основою аналізу, в титрометрії розглядають такі методи:

- а) метод кислотно-основного титрування;
- б) метод окисно-відновного титрування;
- в) метод осадження;
- г) метод комплексоутворення (комплексометрії).

Реакції титрометричних визначень повинні відповідати таким вимогам:

1. Момент завершення реакції (точка еквівалентності) повинен чітко і добре визначатися. Точку еквівалентності можна фіксувати або за зміною забарвлення досліджуваного розчину, або за зміною його фізико-хімічних показників (електропровідності, окисно-відновного потенціалу тощо).

2. Постійна рівновага реакції повинна бути досить великою, а момент оберненої реакції якомога невеликим. Ця умова має особливе значення, оскільки не має потреби зміщувати рівновагу, додаючи надлишок реагенту.

3. Швидкість аналітичної реакції повинна бути досить високою, щоб була можливість точно фіксувати точку еквівалентності.

4. При титруванні не повинно виникати побічних реакцій.

Відповідно до типу реакції методики титрометричного аналізу можуть суттєво відрізнятися. Для кожної методики характерними особливостями є вибір титранту, індикатора, умов перебігу реакції.

Об'єм розчинів у титрометрії визначають, застосовуючи спеціальний мірний посуд: бюретки, піпетки, мірні колби. Мірні циліндри та хімічні стакани використовують для приблизного (грубого) визначення об'єму. Одиницею об'єму в системі СІ є м³, хоча на практиці широке застосування має позасистемна одиниця – літр (л) та її похідна величина мілілітр (мл).

Бюретка – градуйована скляна трубка однакового діаметра по всій довжині, нижній кінець якої звужений і закінчується або скляним краном з піпеткою, або відтягнутим кінцем, який за допомогою гумової трубки з'єднаний з піпеткою.

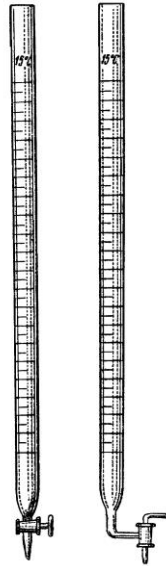


Рис. І.2. Бюретки.

Використовують бюретки переважно місткістю 25, 50 мл з поділками 0,1 мл.

Для особливо точного вимірювання рідини при титруванні використовують мікропіпетки місткістю 1-2 мл з поділками 0,01 або 0,02 мл.

Піпетка – скляна трубка з розширенням у середній частині. У верхній частині має мітку, що визначає її місткість. Нижня частина піпетки відтягнута у капіляр. Застосовують також градуйовані піпетки. Це скляні трубки з капіляром, які градуйовані і мають різні значення поділок (рис. І.3).

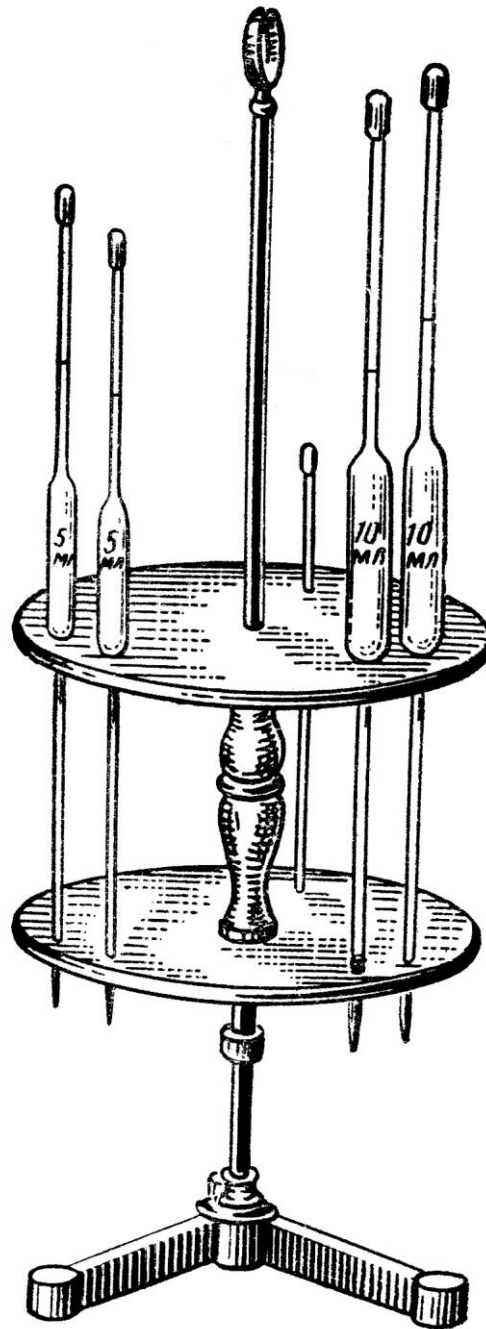


Рис. І.3. Штатив із піпетками.

Мірна колба – плоскодонна колба з довгим і вузьким горлом, на яке нанесена кругова мітка. На практиці використовують мірні колби місткістю 50, 100, 250, 500, 1000 мл для приготування розчинів за наважкою та розбавлення вихідного розчину (рис. І.4).

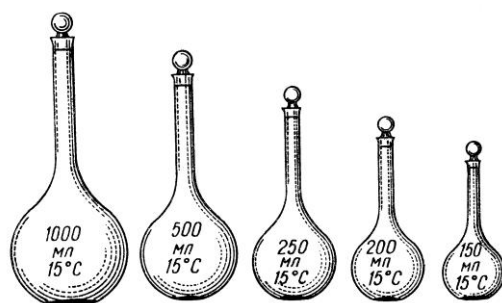


Рис. І.4. Вимірювальні колби.

Під час титрування слід дотримуватися таких правил:

1. Кожне титрування починати з нульової позначки на бюретці.
2. Рідину з бюретки виливати поступово. Підрахунок проводити через 1-2 хвилини після того, як кран закрили.
3. Ретельно запобігати нагріванню бюретки від рук.
4. При підрахунку рідини очі тримати точно на рівні меніска. В забарвлених рідинах підрахунок проводити по верхньому краю меніска, в безбарвних – по нижньому.
5. По закінченні роботи бюретку заповнити водою вище нульової поділки і закрити зверху пробіркою.

Титрування здійснюють двома методами: методом піпеткування і методом окремих наважок.

За методом піпеткування проводять титрування кількох, частіше трьох, рівних порцій досліджуваного розчину, які відбирають піпеткою з мірної колби відповідного об'єму, де міститься розчинена наважка досліджуваної речовини. Результатом титрування є середнє арифметичне значення результатів паралельних титрувань.

За методом окремих наважок кілька наважок досліджуваної речовини, які зважують на аналітичних терезах, розчиняють у певних об'ємах (10-20 мл) розчинника і виконують титрування кожного розчину. За цим методом кількість речовини у кожній наважці буде еквівалентна кількості титранту. Метод окремих наважок точніший, ніж піпеткування, однак і більш трудомісткий.

2. Метод кислотно-основного титрування (нейтралізації)

Метод заснований на зв'язуванні катіонів H^+ аніонами OH^- . Він дозволяє визначити в розчинах концентрацію кислот, лугів, а також солей, які під час гідролізу мають кисле або лужне середовище.

Для кількісного визначення кислот, солей, які при гідролізі мають кисле середовище, використовують робочі титровані розчини лугів КОН та NaOH (алкаліметрія), а для аналізу лугів і солей із лужною реакцією застосовують робочі титровані розчини сильних кислот HCl та H_2SO_4 (ацидиметрія). Завершення реакції (еквівалентну точку) фіксують за зміною забарвлення індикатора (лакмус, метиловий оранжевий, фенолфталеїн та ін.).

3. Індикатори методу нейтралізації

Індикатори – органічні барвники зі слабкими кислотними або основними властивостями, легко змінюють своє забарвлення залежно від кислотності або лужності середовища.

Розрізняють однокольорові і двокольорові індикатори. У однокольорових недисоційовані молекули безбарвні, а йони забарвлені; у двокольорових недисоційовані молекули забарвлені в один колір, а йон – в інший. Прикладом однокольорового індикатора є фенолфталеїн, двокольорового – лакмус, метиловий оранжевий.

Переважна кількість індикаторів, які використовують в об'ємних методах аналізу, є слабкими органічними кислотами. В розчині таких індикаторів існує рівновага: $\text{HInd} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ind}^-$.

При досліджуванні кислоти концентрація йонів H^+ зростає і рівновага зміщується вліво. Забарвлення розчину буде обумовлене кольором недисоційованих молекул індикатора (HInd). Зменшення концентрації йонів H^+ викликає дисоціацію нових молекул індикатора, завдяки чому рівновага зміщується вправо, що обумовлює появу кольору, характерного для йонів. Отже, зміна забарвлення індикатора залежить від рН розчину. Наприклад, метил оранжевий дозволяє помітити момент завершення реакції між кислотою та лугом не в точці еквівалентності, а в інтервалі рН 4,4-3,1, тобто в межах деякого надлишку йонів H^+ порівняно з йонами OH^- у розчині. Якщо нейтралізувати кислоту в присутності фенолфталеїну, то зміна забарвлення індикатора відбувається в інтервалі від 8 до 10. Отже, фенолфталеїн дає можливість виявити завершення реакції між кислотою та лугом у слаболужному середовищі.

Проміжок між двома значеннями рН, в якому відбувається поступова зміна забарвлення індикатора, називається інтервалом переходу, або інтервалом зміни забарвлення індикатора. Ця величина в середньому дорівнює двом одиницям рН. Значення рН, яке лежить в середині інтервалу переходу, при якому завершується титрування, називають показником, або точкою титрування індикатора (таблиця 1).

Таблиця 1

Таблиця індикаторів

Назва індикатора	Інтервал переходу забарвлення в рН	Забарвлення		Показник титрування	Кількість індикатора на 10 мл розчину, що титрується
		кисле середовище	лужне середовище		
Метиловий оранжевий	3,1-4,4	рожеве	жовте	3,75	1 крапля 0,05 %-ного розчину у воді
Метиловий червоний	4,4-6,2	червоне	жовте	5,3	1 крапля 0,2 %-ного розчину у 90 %-ному спирті

Нейтральний червоний	6,8-8,0	червоне	жовте	7,4	1 крапля 0,1 %-ного розчину у воді
Лакмус	5,0-8,0	червоне	синє	6,5	5 крапель 0,5 %-ного розчину у воді
Фенолфталеїн	8,0-10,0	безбарвне	червоне	9,0	1-2 краплі 0,1 %-ного розчину у 70 %-ному спирті
Тимолфталеїн	9,3-10,5	безбарвне	синє	9,9	1 крапля 0,1 %-ного розчину у 90 %-ному спирті

За даними таблиці 1, для визначення еквівалентної точки титрування кислот та основ з різними індикаторами, завершують титрування при різних значеннях рН.

Інтервал зміни забарвлення і показник титрування залежать від природи індикатора.

4. Криві титрування

Хід процесу титрування зображають за допомогою кривих титрування. Для цього на осі ординат відкладають величину рН, а на осі абсцис – кількість робочого титрованого розчину в мл.

Розглянемо кілька випадків кривих титрування:

1. Ацидиметричне титрування 100 мл 0,1 N розчину NaOH робочим розчином 0,1 N HCl. Отримані дані заносять у таблицю 2.

Таблиця 2

Кількість титранта в мл	0	90	99	99,9	100	100,1	101	110
рН розчину, що титрується	13	12	11	10	7	4	3	2
рОН розчину, що титрується	1	2	3	4	7	10	11	12

Водневий показник (рН) 0,1 N розчину NaOH без додавання кислоти дорівнює 13, гідроксильний показник (рОН) – 1. При додаванні 90 мл 0,1 N HCl концентрація NaOH зменшується в 10 разів і рН=12, рОН=2. З додаванням ще 9 мл (разом 99 мл) 0,1 N HCl концентрація NaOH зменшується ще в 10 разів і рН=11, рОН=3. При подальшому додаванні 0,1 N HCl отримуємо дані, представлені у таблиці 2. Відкладаючи ці дані на осі ординат та абсцис, отримуємо криву титрування (рис. 1.5).

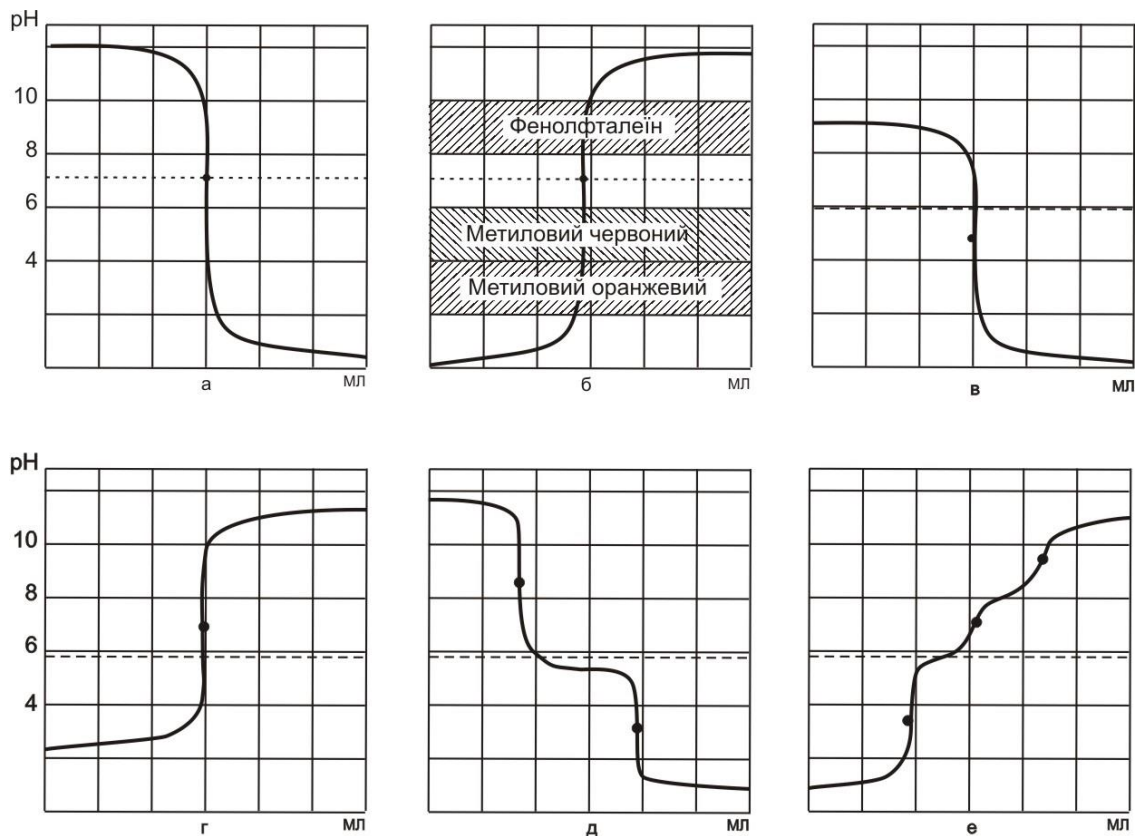


Рис. 1.5. Криві титрування: а – сильної основи сильною кислотою; б – сильної кислоти сильною основою; в – слабкої основи сильною кислотою; г – слабкої кислоти сильною основою; д – багатокислотної основи сильною кислотою; е – багатоосновної кислоти сильною основою.

Аналіз кривої титрування сильного луку сильною кислотою свідчить про те, що зміна рН середовища спочатку відбувається дуже поступово. Середовище певний час залишається лужним, потім настає різка зміна величини рН, і середовище з лужного перетворюється в кисле. Подальша зміна рН відбувається поступово, але вже в кислому середовищі. Різка зміна величини рН називається стрибком титрування (від рН=10 до рН=4). Точка еквівалентності знаходиться посередині стрибка титрування, при рН=7.

Крива титрування сильної кислоти сильним лугом (рис. 1.5, б) має обернений вид. Вона починається у кислому середовищі. Стрибок титрування знаходиться в інтервалі від рН=4 до рН=10. Точка еквівалентності також знаходиться посередині стрибка титрування при рН=7.

Інший характер мають криві титрування при титруванні слабких кислот та слабких основ (рис. 1.5, в, г). У першому випадку (в) крива зміщена в лужне середовище, точка еквівалентності також знаходиться в цьому ж самому середовищі, вище лінії нейтральності. При титруванні слабких основ зміщення кривої титрування відбувається в кислому середовищі, точка еквівалентності також зміщена в це ж саме середовище.

Причиною такого зміщення є гідроліз солей, утворених слабкою кислотою та сильним лугом (алкаліметрія) і сильною кислотою та слабкою

основою (ацидиметрія). В обох випадках значно зменшується величина стрибка титрування.

Крива титрування багатокислотних основ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) має два стрибки титрування (рис. I.5, д). Перший відповідає титруванню однієї групи OH^- , другий – другій групі OH^- .

При титруванні багатоосновних кислот (наприклад, H_3PO_4) число стрибків титрування відповідає основності кислоти (рис. I.5, е).

На кривих титрування багатокислотних основ, багатоосновних кислот, солей, які ними утворені, число стрибків титрування відповідає кислотності основ та основності кислот. Відповідно на кривих титрування з'являється стільки ж точок еквівалентності, скільки виникає стрибків титрування.

Криві титрування дозволяють проаналізувати процес титрування, визначити стрибок титрування, точку еквівалентності процесу титрування і правильно підібрати індикатор (інтервал переходу забарвлення індикатора). Показники титрування повинні обов'язково збігатися зі стрибком титрування на кривій титрування.

5. Робочі розчини метода нейтралізації

В ацидиметрії робочий розчин хлоридної кислоти готують 0,1 або 0,5 N концентрації. Для приготування 1 л 0,1 N розчину хлоридної кислоти піпеткою відміряють 8 мл (≈ 10 г) 37 %-ного розчину HCl ($d=1,19$ г/см³), виливають у мірну колбу на 1 л, розводять дистильованою водою до мітки. Отриманий розчин має приблизно 0,1 N концентрацію. Точну концентрацію 0,1 N розчину хлоридної кислоти визначають за натрій тетраборатом ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), використовуючи як індикатор метиловий оранжевий. Розчин 0,01 N HCl готують із 0,1 N розчину, розводячи його у співвідношенні 1:10. Після чого визначають титр і нормальність.

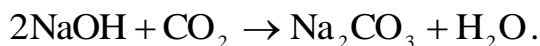
Натрій тетраборат (бура) є вихідною речовиною, точну концентрацію якої визначають за наважкою ($T_{\text{бури}} = \frac{q}{V}$, $N_{\text{бури}} = \frac{T}{E} \cdot 1000$).

Вихідна речовина має відповідати таким вимогам:

- 1) її легко можна отримати в чистому вигляді, склад повинен відповідати хімічній формулі;
- 2) вона має бути стійкою під час зберігання як у твердому стані, так і у вигляді розчину;
- 3) вона повинна мати досить високу молекулярну вагу (чим вища молекулярна вага, тим більшу наважку потрібно брати для встановлення титру і тим меншою буде помилка при зважуванні);
- 4) порівняно легко розчинятися у воді;
- 5) реагувати з розчином, титр якого встановлюється за певною хімічною реакцією, що відбувається з відносно великою швидкістю.

Для визначення титру розчинів необхідно проводити не менше трьох паралельних вимірів.

В алкаліметрії робочий розчин натрій/калій гідроксиду, виготовити за наважкою неможливо, оскільки ці речовини гігроскопічні і швидко поглинають вологу, карбон діоксид (CO_2) за хімічною реакцією:



Тому готують розчини, як і для кислот приблизної концентрації, а потім визначають нормальність розчину на основі його реакції з вихідною речовиною. На технічних терезах зважують приблизно 5 г NaOH, вносять у мірну колбу ємністю 1 л, доливають до мітки охолоджену кип'ячену дистильовану воду. Найчастіше точну концентрацію робочого розчину встановлюють за щавлевою кислотою, яка реагує з лугом за рівнянням:



При титруванні натрій гідроксиду щавлевою кислотою використовують індикатор фенолфталеїн. Можна встановити точну концентрацію NaOH за титрованим розчином 0,1 N HCl.

Якщо в наявності є фіксанали, що містять 0,1 г-екв. NaOH, HCl, H_2SO_4 , то робочі розчини готують із них. В Україні виробляють також фіксанали вихідних речовин, які можна використовувати для приготування точної концентрації робочих розчинів.

ТЕМА 17. МЕТОДИ ОКСИДИМЕТРІЇ (ОКИСНЕННЯ-ВІДНОВЛЕННЯ)

1. Загальна характеристика методів та їх класифікація

Основою методів редоксиметрії є окисно-відновні реакції. Назви методів оксидиметрії походять від назв робочих титрованих розчинів. Найчастіше використовують такі.

Перманганатометрія. Цей метод заснований на окислювальній дії робочого розчину калій перманганату KMnO_4 . Індикатор при цьому не використовують.

Йодометрія. Робочий розчин – розчин вільного йоду (йон I^- – відновник). Метод дозволяє визначити як окисники, так і відновники. Як індикатор використовують крохмаль.

Бромометрія – метод аналогічний йодометрії; робочий розчин – калій бромат KBrO_3 .

Хроматометрія дає можливість використати робочий розчин калій дихромату $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Грам-еквіваленти в окисно-відновних реакціях чисельно дорівнюють кількості грамів окисника або відновника, що еквівалентний одному переміщеному електрону від молекули, атома або йона речовини в цій реакції. Число електронів, які беруть участь в окисно-відновній реакції, чисельно дорівнює кількості грамів окисника або відновника, еквівалентній одному електрону, який переходить від молекули, атома або йона речовини в цій реакції. Для того, щоб визначити число електронів, які беруть участь в

окисно-відновній реакції, необхідно знати початкову і кінцеву ступінь окиснення окисника та відновника. Наприклад, у кислому середовищі йон MnO_4^- приєднує п'ять електронів і відновлюється до Mn^{2+} , у лужному – приєднує три електрони і відновлюється до MnO_2 . Тому в кислому середовищі $E_{\text{KMnO}_4} = \frac{158,04}{5} = 31,608 \text{ г}$, у лужному – $E_{\text{KMnO}_4} = \frac{158,04}{3} = 52,68 \text{ г}$.

2. Окисно-відновний потенціал і напрямок реакції

Окисники і відновники відрізняються один від одного хімічною активністю, яка кількісно характеризується величиною окисно-відновного потенціалу. В методах окиснення-відновлення при титруванні постійно змінюється окисно-відновний потенціал розчину. Це зумовлене тим, що у процесі титрування змінюється співвідношення окисленої та відновленої форми речовини. Ці зміни характеризуються рівнянням Нернста:

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{ок.}]}{[\text{відн.}]},$$

де E^0 – нормальний окисно-відновний потенціал; n – число електронів, які беруть участь у реакції; $[\text{ок.}]$, $[\text{відн.}]$ – концентрації окисненої та відновленої форми речовини.

За рівнянням Нернста можна підрахувати величину потенціалу для будь-якого моменту титрування і побудувати криву титрування, яка характеризуватиме залежність потенціалу титрованого розчину від кількості розчину титранту. Наприклад, крива титрування FeSO_4 розчином KMnO_4 зображена на рис. І.6.

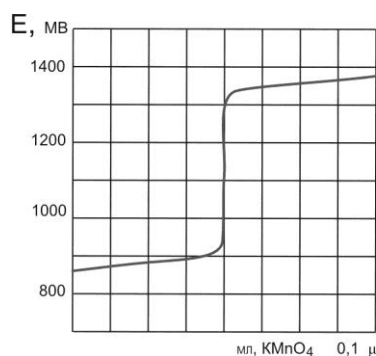


Рис. І.6. Крива титрування FeSO_4 розчином KMnO_4 .

На кривій титрування спостерігаємо стрибок потенціалу системи $\text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ при дослідженні точки еквівалентності. В точці еквівалентності потенціал системи дорівнює 1,387. Криві титрування дозволяють проаналізувати хід титрування та правильно вибрати індикатор окисно-відновного титрування.

3. Індикатори методів окиснення-відновлення

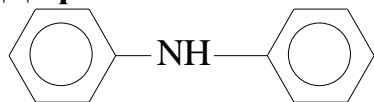
У методах окиснення-відновлення використовують декілька типів індикаторів:

а) індикатори, що змінюють колір при зміні окисно-відновного потенціалу системи (редокс-індикатори);

б) індикатори, що змінюють колір при появі у розчині надлишкового реагенту або продукту реакції (специфічні індикатори).

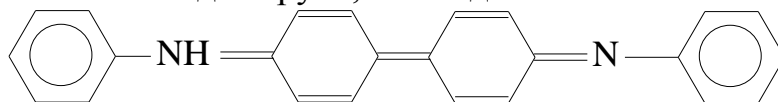
Редокс-індикатори існують у двох формах – окисній та відновній, які відрізняються за кольором. Перехід індикатора з однієї форми в іншу і зміна його кольору відбувається при певному потенціалі переходу. Величина потенціалу переходу при окисно-відновному титруванні для зменшення помилок повинна знаходитись у межах стрибка титрування.

Дифеніламін



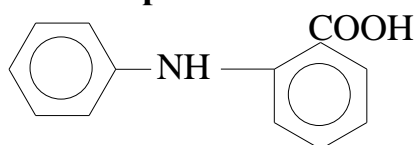
відновлена форма

У відновленій формі індикатор безбарвний, в окисненій формі має фіолетово-синє забарвлення. Потенціал переходу забарвлення $E_0 = 0,761$ в. При окисненні дифеніламіну відбувається незворотна конденсація молекул і утворюється хіноїдна група, внаслідок чого з'являється забарвлення.



окиснена форма

Фенілатранілова кислота

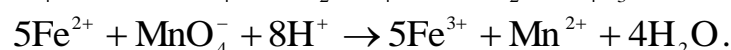
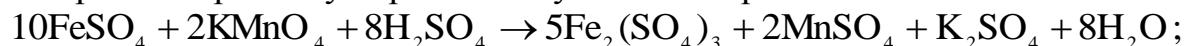


відновлена форма

У відновленій формі індикатор безбарвний, в окисненій набуває червоно-фіолетового забарвлення. Потенціал переходу індикатора $E_0 = 1,08$ в. Специфічні індикатори використовують у ряді методів окиснення-відновлення. Найчастіше застосовують крохмаль – індикатор на присутність вільного йоду. В присутності вільного йоду крохмаль при кімнатній температурі внаслідок адсорбції йоду синіє. Іноді використовують амоній роданід (при титруванні солей Fe^{3+}). В таких випадках розчин, який титрують, у точці еквівалентності червоний колір змінює на безбарвний.

4. Перманганатометрія

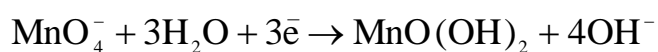
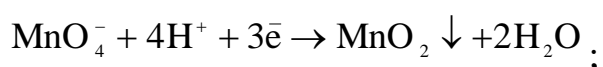
При застосуванні методу перманганатометрії як робочий розчин використовують калій перманганат. Ним можна проводити окиснення у кислому, лужному або нейтральному середовищі. При реакції в кислому середовищі манган (VII) відновлюється до мангану (II), і малиново-фіолетове забарвлення розчину перманганату стає безбарвним:



Манган знижує ступінь окиснення на п'ять одиниць, що вказує на те, що MnO_4^- приймає п'ять електронів. Отже, грам-еквівалент $KMnO_4$ дорівнює:

$$E_{KMnO_4} = \frac{158,04}{5} = 31,608 \text{ г.}$$

При окисненні у лужному або нейтральному середовищі манган (VII) відновлюється до мангану (IV), наприклад, до манганцеватистої кислоти $\text{MnO}(\text{OH})_2$:

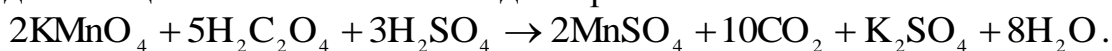


Йон MnO_4^- приймає три електрони. Отже, грам-еквівалент KMnO_4 у цьому випадку дорівнюватиме:

$$E_{\text{KMnO}_4} = \frac{158,04}{3} = 52,68 \text{ г.}$$

У перманганометрії реакцію проводять переважно в кислому середовищі, оскільки внаслідок реакції утворюється майже безбарвні йони Mn^{2+} . При окисненні в лужному або нейтральному середовищі випадає темно-бурий осад MnO_2 , що заважає фіксувати точку еквівалентності. Крім цього, окислювальна здатність калій перманганату в кислому середовищі значно вища ($E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ в}$), ніж у лужному ($E_{\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2} = +0,59 \text{ в}$), кількість титрованих ним відновників у першому випадку значно більша, ніж у другому.

Робочі розчини KMnO_4 готують концентрацією 0,1, 0,05 або 0,02 N. Для приготування 1 л робочого розчину беруть наважку, що дещо перевищує 3,161 г. KMnO_4 є сильним окисником і здатний у розчинах змінювати концентрацію в присутності різних відновників – органічних домішок, амоніаку. Після приготування робочого розчину його витримують кілька днів у темному місці для того, щоб відбулися всі окисно-відновні процеси з домішками, що містяться у воді. Тільки після відстоювання концентрація розчину KMnO_4 стає постійною і розчин стандартизують. Стандартизацію проводять за щавлевою кислотою згідно з рівнянням:



У цій реакції грам-еквівалент щавлевої кислоти дорівнює:

$$E_{\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = \frac{126,07}{2} = 63,04 \text{ г.}$$

Індикатором у перманганометрії є власне робочий розчин, оскільки 1-2 краплі його надлишку забарвлює досліджуваний розчин у рожевий колір.

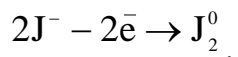
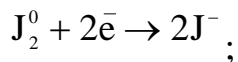
Титр і нормальність розчину KMnO_4 необхідно регулярно перевіряти, оскільки можлива зміна його концентрації під час зберігання.

Цим методом можна аналізувати відновники – пероксид водню (H_2O_2), пероксид магнію (MgO_2), натрій нітрит (NaNO_2), Fe^{2+} . Якість водопровідної води для пиття постійно контролюється на окислюваність. Це умовний показник, який характеризує вміст у воді відновників (йонів феруму (II), солей сірчаної (IV) кислоти, нітратної кислоти, гумінових речовин,

органічних кислот і т.д.). Окислюваність питної води характеризують кількістю міліграмів калій перманганату, витраченого на окиснення речовин у 1 літрі води.

5. Йодометрія

Метод йодометрії ґрунтується на реакції відновлення вільного йоду до йодид-іонів і окиснення йодид-іонів до вільного йоду:

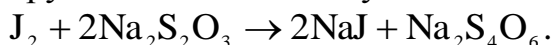


Зазначеним методом визначають як окисники, так і відновники. Реакції окиснення-відновлення здійснюють у нейтральному середовищі. Проведення методу йодометрії в лужному і кислому середовищах небажано, оскільки можуть виникати другорядні реакції. Так, у кислому середовищі КJ утворює кислоту HJ, яка нестійка під дією світла і виділяє вільний J_2 .

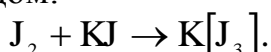
У сильнолужному середовищі J_2 взаємодіє з лугами, утворюючи гіпохлорити:



Окисно-відновний потенціал системи $E_{J_2/2J^-}$ дорівнює 0,535 в. Усі окисники, що мають більш високий потенціал, наприклад, $KMnO_4$, K_2CrO_4 , KJO_3 , здатні окислювати йодиди до вільного йоду. Речовини, що мають більш низький потенціал, наприклад, $Na_2S_2O_3$, $CuCl_2$, $SnCl_2$, Na_2SO_3 , відновлюють йод до йодид-іона. Розчини натрій тіосульфату використовують для титруванні вільного йоду:



Для проведення цієї реакції йод J_2 відновлюють до йодид-іона J^- , тіосульфат-іон $S_2O_3^{2-}$ окислюють до тетратіонат-іона $S_4O_6^{2-}$. У йодометрії використовують два робочих розчини – 0,1 та 0,01 N розчини йоду і 0,1 та 0,01 N розчини натрій тіосульфату. Оскільки реакція між атомом йоду і тіосульфат-іоном супроводиться передачею одного електрона, то грам-еквівалент йоду дорівнює його атомній вазі ($E_{J_2} = 126,9$ г). Для приготування 0,1 N робочих розчинів наважки йоду та натрій тіосульфату беруть у розрахунку 0,1 г-екв. Оскільки йод малорозчинний у воді, то використовують його здатність утворювати розчинну у воді комплексну сполуку з калій йодидом:



Під час титрування безбарвного розчину натрій тіосульфату розчином йоду характерне для нього темно-буре забарвлення зникає. Коли весь тіосульфат буде окислений, то одна крапля йоду забарвить розчин у блідо-жовтий колір. Отже, в цьому випадку, як і в перманганатометрії, можна титрувати без індикатора. Оскільки забарвлення в такому випадку дуже слабке, то для визначення точки еквівалентності застосовують індикатор –

розчин крохмалю, який з йодом утворює адсорбційну сполуку інтенсивно синього кольору. При титруванні з розчином крохмалю завершення реакції визначають з появою синього забарвлення від однієї зайвої краплі йоду.

Розчин йоду можна титрувати розчином натрій тіосульфату до знебарвлення синього розчину від однієї краплі тіосульфату. В такому випадку розчин крохмалю слід додавати наприкінці титрування, коли розчин у колбі набуває блідо-жовтого забарвлення. Не можна додавати крохмаль раніше, коли у розчині ще багато йоду, оскільки при цьому утворюється у значній кількості сполука йоду з крохмалем, яка дуже поступово реагує з тіосульфатом, тому розчин легко перетитрувати.

Якщо відомі нормальність розчину йоду та об'єми його розчинів і тіосульфату, можна знайти нормальність, титр тіосульфату:

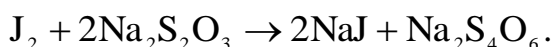
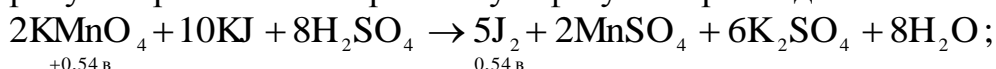
$$N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{N_{\text{J}_2} \cdot V_{\text{J}_2}}{V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}; T_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = \frac{N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot E_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{1000}.$$

І, навпаки, якщо відомі нормальність та об'єм розчину тіосульфату, то можна розрахувати нормальність розчину йоду.

Методом прямого титрування розчином йоду можна визначити інші відновники (сульфіти, сульфіди та ін.).

У йодометрії як робочі розчини використовують титрований розчин йоду (окисник) при визначенні відновників і титрований розчин натрій тіосульфату $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (відновник) при визначенні окисників.

Визначити окисники, титруючи робочим розчином натрій тіосульфату, неможливо, оскільки точку еквівалентності у цьому випадку не можна знайти. Тому визначення окисників проводять непрямим методом – методом заміщення. До суміші розчинів калій йодиду та сульфатної кислоти додають точно відмірений піпеткою об'єм розчину окисника, наприклад, KMnO_4 . Окисник виділяє з калій йодиду еквівалентну кількість йоду, який відтитровують розчином натрій тіосульфату. Наприклад:



За об'ємом витраченого тіосульфату, число грам-еквівалентів якого дорівнює числу грам-еквівалентів йоду, а останнє дорівнює числу грам-еквівалентів окисника, розраховують нормальність розчину окисника. Хоч безпосередньо при цьому визначенні KMnO_4 та $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ не взаємодіють, кількості їх еквівалентні. Для розрахунку можна користуватись звичайною формулою:

$$N_{\text{KMnO}_4} \cdot V_{\text{KMnO}_4} = N_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}.$$

Таким шляхом можна визначити окисники: Cl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , Br_2 , солі купруму (II), KClO_3 , солі феруму (III), білильне вапно – CaOCl_2 та ін.

За простотою і точністю метод йодометрії вважають одним із кращих. Ним користуються при визначенні вмісту цукру, ферменту пероксидази, міді,

в санітарно-гігієнічному аналізі для визначення «активного» хлору в хлорному вапні, хлору в питній воді після її хлорування.

ТЕМА 18. МЕТОДИ ОСАДЖЕННЯ

1. Загальна характеристика методів та їх теоретичні основи

Сутність методів осадження полягає у тому, що досліджувану речовину (йон) кількісно переводять у осад. Кількість речовини розраховують за визначенням об'єму робочого розчину. В цих методах використовують реакції, що супроводяться утворенням важкорозчинних сполук. Реакції осадження повинні відповідати таким вимогам: 1) осад має бути практично нерозчинний та швидко утворюватися; 2) необхідно, щоб точка еквівалентності легко фіксувалася індикаторами; 3) титрування не повинно супроводитися явищем адсорбції інших речовин.

Залежно від робочого розчину, який використовують, методи осадження мають такі назви: аргентометрія – використовують робочий розчин аргентум нітрату; меркурометрія – використовують робочий розчин солей меркурію (I); меркуриметрія – робочим розчином є солі меркурію (II).

Під час титрування за методом осадження осаджувач беруть в еквівалентній кількості.

Осади здатні адсорбувати на своїй поверхні різні іони. Адсорбуються ті йони, з яких складається власне осад. Наприклад, якщо до розчину калій йодиду KI додати розчин аргентум нітрату AgNO_3 , то осад аргентум йодид AgI адсорбуватиме головним чином іони йоду I^- , а при надлишку AgNO_3 – іони аргентуму Ag^+ .

2. Класифікація методів осадження

Точка еквівалентності в методах осадження може бути визначена титруванням без індикатора та за наявності індикатора. Індикатори поділяють на дві групи: 1) індикатори-реагенти; 2) адсорбційні індикатори.

1. Індикатори-реагенти (калій хромат, залізоамонійні квасці). Особливість їх дії полягає у тому, що вони, як і досліджувана речовина, реагують внаслідок хімічної реакції з робочим розчином, утворюючи осади або забарвлені розчини, забарвлення яких відрізняється від основного осаду або розчину.

Окрім забарвлення осад повинен мати більшу розчинність, ніж основний осад. Наприклад:

AgCl – білий осад, $\text{ДР}_{\text{AgCl}} = 1,1 \cdot 10^{-10}$;

AgBr – жовтий осад, $\text{ДР}_{\text{AgBr}} = 7,7 \cdot 10^{-13}$;

Ag_2CrO_4 – червоний осад, $\text{ДР}_{\text{Ag}_2\text{CrO}_4} = 9 \cdot 10^{-12}$.

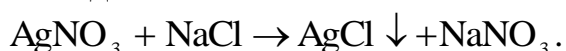
Отже, при додаванні титрованого розчину аргентум нітрату AgNO_3 до сумішей йонів Cl^- та CrO_4^{2-} спочатку випадає білий осад AgCl , і тільки після досягнення концентрації йонів Cl^- , що дорівнює $1,05 \cdot 10^{-5}$ г-іон/л, подальше

внесення аргентум нітрату AgNO_3 призведе до випадання червоного осаду аргентум хромату Ag_2CrO_4 , поява якого свідчить про завершення реакції.

2. Адсорбційні індикатори (флюоресцеїн, еозин). Їхня дія обумовлена тим, що в точці еквівалентності індикатор адсорбується на поверхні осаду і надає йому певного кольору. Такі індикатори використовують у тих випадках, коли самі осади є безбарвні.

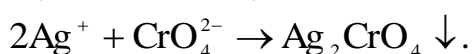
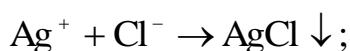
Відомо декілька способів титрування за методом осадження. Найбільш поширеними є способи Мора, Фольгарда, Фаянса. Розглянемо, як цими способами можна визначити кількість іонів хлору у досліджуваному розчині.

Спосіб Гей-Люссака. Гей-Люссак першим використав реакції осадження для об'ємно-аналітичних визначень:



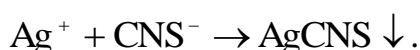
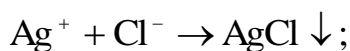
Еквівалентну точку визначають за припиненням утворення осаду від додавання нової порції реагенту. Цей спосіб потребує чимало часу. Його використовують у сильнокислих та забарвлених розчинах.

Спосіб Мора. Іон Cl^- титрують розчином аргентум нітрату в присутності індикатора-реагенту калій хромату K_2CrO_4 . Завершення титрування пізнають за утворенням червоно-бурого осаду аргентум хромату Ag_2CrO_4 , який з'являється після того, як йони Cl^- практично всі перейшли в осад:



Цей метод застосовують для визначення хлоридів, бромідів. Середовище під час титрування повинно бути нейтральним або слабо лужним ($\text{pH}=7-10$). У кислому середовищі осад Ag_2CrO_4 розчиняється. Титрування проводять при кімнатній температурі, остільки при підвищеній температурі розчинність аргентум хромату зростає і знижується чутливість індикатора калій хромату K_2CrO_4 .

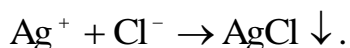
Спосіб Фольгарда (роданометричний метод). До досліджуваного розчину додають певний об'єм титрованого розчину аргентум нітрату. Аргентум нітрат додають у надлишку, який відтитровують розчином амоній роданіду в кислому середовищі за присутності індикатора – залізоамонійних квасців $\text{NH}_4[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. При цьому відбуваються такі реакції:



Титрування проводять у кислому середовищі. Спосіб Фольгарда використовують для кількісного визначення срібла в різних сплавах після обробки їх нітратною кислотою.

Спосіб Фаянса (титрування з адсорбційними індикаторами) базується на вибірковій адсорбції осадами іонів розчину.

Припустимо, що йони Cl^- титруються аргентум нітратом за присутності флюоресцеїну:

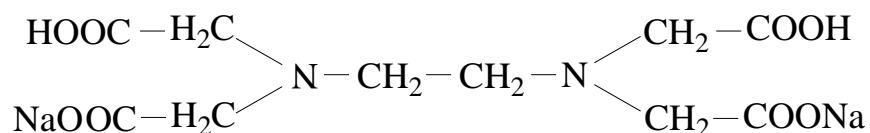


Осад аргентум хлориду адсорбує з розчину йони, що входять до складу осаду. Спочатку адсорбуються йони хлору, які містяться в надлишку. Вони заряджають осад від'ємно. В точці еквівалентності концентрація йонів Ag^+ зрівнюється з концентрацією йонів Cl^- . У цей момент часточки аргентум хлориду стають електронейтральними і швидко коагулюють. Розчин стає прозорим. При деякому надлишку AgNO_3 осад починає адсорбувати йони Ag^+ і заряд осаду стає позитивним. Отже, після еквівалентної точки знак заряду поверхні осаду змінюється з від'ємного на позитивний. Флюоресцеїн – органічний барвник з кислотними властивостями, аніон якого дуже забарвлений. Відбувається адсорбція аніона на осаді аргентум хлориду. Внаслідок цього осад змінює своє забарвлення, що свідчить про завершення реакції. Титрування за методом Фаянса використовують при визначенні хлоридів.

ТЕМА 20. МЕТОД КОМПЛЕКСОНОМЕТРІЇ

1. Загальна характеристика комплексонометрії

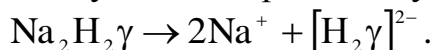
Комплексонометрія – це метод аналізу, що ґрунтується на взаємодії йонів металів зі сполуками-комплексонами, які є амінополікарбонowymi кислотами. В комплексонометрії найчастіше використовують натрій дигідрат етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА). Його називають також комплексон III, або трилон Б. Скорочено формула трилону Б має такий вигляд: $\text{Na}_2\text{H}_2\gamma \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, де γ – кислотний залишок.



Молекулярна формула: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2\text{Na} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Для спрощення в рівняннях реакцій формулу трилону Б зображають як $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Tr}$.

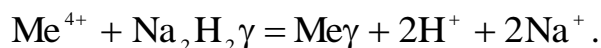
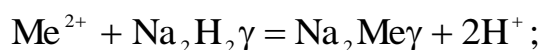
Трилон Б ($M=372,2$) – кристалічний порошок білого кольору, добре розчинний у воді та в розчині лугів. У водному розчині дисоціює:



Трилон Б практично відразу утворює стійкі, розчинні у воді внутрішньокомплексні сполуки майже з усіма катіонами та деякими аніонами.

При створенні відповідних умов комплексонометричними методами можна визначити в одному розчині послідовно до п'яти катіонів, чого неможливо досягти, користуючись аргентометричними та окисно-відновними методами аналізу.

Взаємодію трилону Б з різними катіонами можна ілюструвати такими рівняннями:



З наведених рівнянь очевидно, що з однієї молекулою комплексона з'єднується тільки один катіон металу незалежно від ступеня окиснення. Тому всі ці реакції відповідають стехіометричному співвідношенню 1:1. Це означає, що грам-еквівалент металу завжди реагує в хімічній реакції з одним грам-еквівалентом комплексона.

2. Методи титрування у комплексонометрії

Комплексонометричні визначення можна проводити прямим і оберненим титруванням.

При прямому титруванні комплексом завершенням реакції визначають візуально за допомогою індикатора. Як індикатор використовують комплексні сполуки катіонів металів із барвниками. Наприклад, комплекси з еріохромом чорним Т або з мурексидом. Ці індикатори дуже чутливі до зміни рН за присутності аміачного буфера ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$, рН=10).

Прямим титруванням визначають катіони Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} .

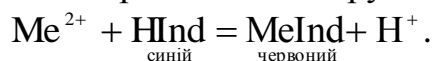
При оберненому титруванні до досліджуваного розчину додають в надлишку певний об'єм титрованого розчину трилону Б, згодом –буферну суміш. Надлишок трилону Б відтитровують розчином точної концентрації MgCl_2 або ZnCl_2 за присутності індикатора, наприклад, еріохрому чорного Т.

Цим методом визначають, приміром, вміст металів у важкорозчинних сполуках (свинець та барій у сульфатах, магній у фосфатах та ін.). Осад досліджуваної речовини переводять трилоном Б у розчин, надлишок якого відтитровують розчином солей лугу.

3. Метал-індикатори комплексонометричного титрування

Комплексні сполуки, що утворюють органічні сполуки індикаторів із катіонами металів, мають певне забарвлення. Вони менш стійкі порівняно з комплексами, що утворюють йони металів з трилоном Б. Тому трилон Б, хімічно зв'язуючи йони металів, руйнує їхні комплексні сполуки з метал-індикаторами. Метал-індикатор, звільняючись, забарвлює розчин у колір, характерний для нього. Поширеними індикаторами є еріохром чорний Т, мурексид, хром темно-синій.

Аніони цих індикаторів у лужному середовищі мають синій або синьо-фіолетовий колір, а з йонами металів утворюють комплекси червоного або фіолетово-червоного кольору:



Під час титрування комплексна сполука з метал-індикатором руйнується. В точці еквівалентності спостерігається зміна забарвлення розчину:



Найбільш чітка зміна забарвлення відбувається при рН=8-10.

Комплексонометрію використовують для визначення загальної твердості води (кількість мг-екв, розчинних солей кальцію та магнію в 1 л води). У багатьох технологічних процесах вміст розчинних солей багатовалентних катіонів лімітують державним стандартом, оскільки твердість води впливає на якість продукції. Цей метод використовують для визначення відсоткового вмісту металів у різних мінеральних пігментах, сплавах, мікроелементів у харчових продуктах, добривах.

Контрольні запитання до модуля III

1. Які основні завдання кількісного аналізу?
2. Сформулюйте закони, що є теоретичними основами гравіметрії.
3. За якими ознаками класифікують методи кількісного аналізу?
4. Які ви знаєте основні реакції гравіметричного аналізу?
5. Якими операціями користуються при виконанні гравіметрії?
6. Наведіть приклади практичного застосування гравіметричного методу аналізу.
7. Дайте визначення поняттям «точність зважування», «абсолютна і відносна похибка визначення».
8. Чому дорівнює вологість прального порошку, якщо наважка його у 3,7022 г після висушування мала вагу 3,6520 г?
9. У нікелеву чашку поклали 20 г вершкового масла. Після повного видалення вологи вага масла становила 18,60 г. Визначте відсотковий вміст вологи у маслі.
10. З наважки вагою 2,7562 г одержано сухої речовини 1,3420 г. Яка вологість зразка?
11. 24,90 г яблуневого сиропу озолити і при цьому отримали 0,1789 г золи. Визначте відсотковий вміст золи і води у сиропі.
12. 25,00 г подрібнених сосисок з яловичини висушили до постійної ваги. Вага сухого залишку становить 6,3 г. Визначте відсотковий вміст вологи в сосисках.
13. На чому заснований титрометричний метод аналізу? В чому його переваги перед ваговим?
14. Яким вимогам повинні відповідати реакції, які використовують у титрометрії?
15. Які прилади використовують у титрометричному методі аналізу для вимірювання об'ємів?
16. Які методи титрування ви знаєте? Охарактеризуйте їх.
17. Яка реакція середовища спостерігається в точці еквівалентності при титруванні : а) сильної кислоти слабкою основою; б) слабкої кислоти сильною основою; в) солі слабкої основи і сильної кислоти сильною основою?
18. Яким способом визначають еквівалентності в методі нейтралізації?
19. Які методи називається ацидиметрія, алкаліметрія?
20. Яку залежність характеризує крива титрування?
21. Що таке стрибок титрування? Як за кривою титрування визначити точку еквівалентності?
22. Скільки стрибків титрування виникає при титруванні Na_2CO_3 , H_3PO_4 ?
23. Які індикатори називають кислотно-основними?
24. Дайте визначення інтервалу переходу та показника титрування індикатора. Охарактеризуйте ці величини для фенолфталеїну та метилового оранжевого.

25. Які робочі розчин готують при використанні методу нейтралізації?
26. Які вихідні речовини використовують для стандартизації робочих розчинів?
27. Який індикатор можна використовувати при титруванні, якщо стрибок титрування знаходиться в межах значень рН 5-9, 4-8, 6-10?
28. Розрахувати нормальність розчину хлоридної кислоти, якщо $T_{\text{HCl/NaOH}}$ дорівнює 0,00525 г/мл.
29. Наважку в 4,3040 г х.ч. бури ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) розчинили в 500 мл води. Розрахувати титр та нормальність розчину.
30. На титрування 20,2 мл розчину сульфатної кислоти витрачено 19,50 мл 0,0096 N розчину калій гідроксиду. Яка нормальність розчину сульфатної кислоти і $T_{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KOH}}$?
31. Яка полярність та нормальність розчину HCl, якщо на титрування 0,5520 г бури витрачається 17,33 мл цього розчину?
32. На 20 мл 0,2235 N розчину HCl при титруванні витрачається 15,65 мл розчину KOH. Визначте нормальність розчину KOH.
33. Визначте гатунок квашеної капусти за вмістом в ній молочної кислоти (I гатунок містить її не більш як 1,5 %, II гатунок – не більш як 2 %). На титрування 10 мл розсолу витрачається 12,20 мл 0,11 N розчину NaOH (питома вага розсолу – 1,00 г/см³).
34. Для визначення кислотності взяли для аналізу 20,00 мл молока. На титрування витрачено 3,45 мл розчину NaOH за присутності фенолфталеїну. $T_{\text{NaOH}}=0,003832$ г/мл. Розрахувати кислотність молока в градусах Тернера (градус Тернера – це кількість мл 0,1 N розчину лугу, яку потрібно витратити для нейтралізації кислоти в 100 мл молока).
35. Скільки грамів натрій карбонату Na_2CO_3 взяли, якщо після розчинення у мірній колбі ємністю 250 мл і доведення до позначки на титрування 25,00 мл цього розчину витрачено 20,20 мл 0,1 N розчину хлоридної кислоти?
36. Розрахувати нормальність розчину хлоридної кислоти, якщо $T_{\text{HCl/NaOH}}=0,005254$ г/мл.
37. Скільки грамів бури ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) потрібно для приготування 500 мл 0,1 N розчину?
38. Назвіть методи окиснення-відновлення.
39. Які індикатори використовують у методі окиснення-відновлення?
40. Чому грам-еквівалент KMnO_4 змінюється при проведенні реакцій у кислому, лужному та нейтральному середовищах?
41. Складіть рівняння реакцій і розрахуйте грам-еквівалент окисників та відновників:
- $\text{KMnO}_4 + \text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- $\text{KMnO}_4 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow$
- $\text{FeCl}_3 + \text{KJ} + \text{HCl} \rightarrow$



42. Які робочі розчини використовують у перманганатометрії?
43. Як встановити титр розчину калій перманганату?
44. Чому розчин калій перманганату після приготування витримують кілька днів у темному місці?
45. Розрахувати титр та нормальність стандартного розчину натрій оксалату, якщо наважка його в 0,3159 г була розчинена у мірній колбі на 200 мл.
46. Розрахувати нормальність стандартного розчину щавлевої кислоти, якщо відомо, що титр цього розчину становить 0,00124 г/мл.
47. Знайти для 0,05 молярного розчину KMnO_4 : а) нормальність; б) титр щавлевої кислоти.
48. Які реакції є основними у йодометрії?
49. Які робочі розчини використовують у йодометрії?
50. Як приготувати робочий розчин йоду?
51. Як встановити титр робочих розчинів йоду і натрій тіосульфату?
52. Які сполуки та йони можна визначити йодометричним методом?
53. Розрахувати титр $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3/\text{I}_2$, якщо нормальність розчину натрій тіосульфату 0,02065 г-екв/л.
54. Розрахувати титр і нормальність розчину йоду, на 10мл якого при титруванні витрачено: а) 9,7 мл 0,1070 N розчину натрій тіосульфату; б) 10,12 мл розчину натрій тіосульфату, титр якого був встановлений за $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. На титрування 0,1445 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ витрачено 29,3 мл розчину натрій тіосульфату.
55. Скільки потрібно взяти $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, щоб отримати 4 л розчину, кожний літр якого відповідав би 0,01 г міді?
56. Скільки грам-молекул калій йодиду теоретично потрібно для відновлення в кислому середовищі 1 г-мол: а) KMnO_4 ; б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; в) CuSO_4 ?
57. 5 г сплаву, що містить свинець, за допомогою хімічних реакцій перевели у PbCrO_4 . При дії на плюмбум хромат кислоти та калій йодиду виділився йод, який відтитрували 10,20 мл 0,1031 N розчином натрій тіосульфату. Розрахувати відсотковий вміст свинцю у сплаві.
58. Який відсоток натрій сульфату містить зразок, якщо на титрування розчину, отриманого розчиненням 0,2030 г речовини, витрачено 15 мл 0,200 N розчину йоду?
59. Розрахуйте нормальність розчину йоду, якщо на титрування 0,3002 г As_2S_3 витрачено 40,00 мл цього розчину.
60. До кислого розчину KI додали 20,00 мл 0,1133 N KMnO_4 . Йод, що виділився, відтитрували 25,90 мл розчину натрій тіосульфату. Розрахувати нормальність розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

61. Скільки мл хлорної води, що містить близько 2 % хлору, потрібно взяти, щоб на титрування її після відповідної обробки витратити близько 30 мл розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot (\text{T}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 0,02500)$?

62. Яким умовам повинні відповідати реакції, що використовують у методах осадження?

63. На чому заснована дія індикаторів-реагентів та адсорбційних індикаторів?

64. У чому полягає відмінність титрування за способами Мора і Фольгарда?

65. Які індикатори застосовують у титруванні методом осадження?

66. Які умови визначення хлоридів за методом Мора?

67. Як можна визначити момент еквівалентності в методі осадження?

68. Скільки NaCl міститься у розчині, якщо на його титрування знадобилося 30 мл 0,1010 N розчину AgNO_3 ?

69. Наважка 1,7450 г срібного сплаву розчинена у нітратній кислоті, розчин розбавили водою у колбі на 200 мл. На титрування 10,00 мл отриманого розчину витрачено 11,75 мл 0,04672 N розчину амоній роданіду. Скільки відсотків срібла містить сплав?

70. Визначити гатунок квашеної капусти за такими даними: на титрування 10 мл розсолу витратили 21,55 мл AgNO_3 . $\text{T}_{\text{AgNO}_3/\text{NaCl}} = 0,005800$ г/мл. Вміст солі 1,2-2 % відповідає I гатунку, вміст солі від 2,5 % – II гатунку. Питома вага розсолу становить 1,00 г/см³.

71. До 10 мл відфільтрованого огіркового розсолу додали 2-3 краплі індикатора K_2CrO_4 , розчин відфільтрували аргентум нітратом. На титрування витратили 68,37 мл AgNO_3 . $\text{T}_{\text{AgNO}_3/\text{NaCl}} = 0,005850$ г/мл. Визначити відсотковий вміст NaCl у розсолі. Питома вага розсолу становить 1,00 г/см³.

72. Розрахувати титр 0,1121 N розчину AgNO_3 : а) за хлором; б) за NaCl .

73. Наважка в 1,4655 г х.ч. натрій хлориду розчинена у 250 мл води. Визначте титр та нормальність розчину NaCl .

74. Які реакції є основними у комплексонометрії?

75. Запишіть рівняння комплексоутворення взаємодії йонів магнію з трилоном Б.

76. Чим зумовлена твердість води? Що таке загальна, тимчасова і постійна твердість води?

77. Які індикатори використовують у комплексонометрії?

78. Який механізм дії індикаторів комплексонометрії?

79. Чому комплексонометричне визначення йонів Ca^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} виконують у середовищі амонійного буферного розчину?

80. Концентрація робочого розчину трилону Б була визначена за розчином, який містить 1 л 24,00 $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. На 10,00 мл цього

розчину витрачено 10,30 мл розчину трилону Б. Розрахувати нормальність і титр за СаО розчину трилону Б.

81. Визначте твердість води, якщо на титрування 50 мл води витрачається 4,40 мл 0,05 N розчину трилону Б.

82. Визначте відсотковий вміст кальцію у вапняку, якщо на титрування розчину, отриманого розчиненням 0,2252 г вапняку у довільному об'ємі 1 N хлоридної кислоти, витрачено 20,56 мл 0,1010 N трилону Б.

83. Визначте відсотковий вміст цинку в цинкових білилах, якщо після розчинення 5,0284 г їх у хлоридній кислоті і доведенні розчину водою до 1 л на титрування 25,00 мл цього розчину знадобилося 22,58 мл трилону Б з титром за цинком 0,0018 г/мл.

84. Розрахуйте концентрацію Mg^{2+} у воді (мг-екв/л), якщо при титруванні 100 мл води трилоном Б з хромом чорним Т до синього кольору витрачено 19,20 мл 0,1012 N розчину трилону Б.

85. Розрахуйте кількість Al^{3+} у розчині за такими даними: до розчину додали 15,00 мл 0,1100 N розчину трилону Б. Надлишок трилону Б відтитрували 3,00 мл 0,1010 N розчином $ZnSO_4$.

ДОДАТКИ

Таблиця 1

Значення гравіметричного фактору

Речовина, яку визначають	Гравіметрична форма речовини	F	Речовина, яку визначають	Гравіметрична форма речовини	F
Ag	AgCl	0,7526	Mg	Mg ₂ P ₂ O ₇	0,2184
Al	Al ₂ O ₃	0,5293	Ni	Ni(C ₄ H ₇ N ₂ O ₂) ₂	0,2042
Ba	BaSO ₄	0,5884	Fe	Fe ₂ O ₃	0,6994
Ca	CaCO ₃	0,4004	S	BaSO ₄	0,1373
Ca	CaO	0,7147	Si	SiO ₂	0,4667

Таблиця 2

Характеристики кислотно-основних індикаторів

Індикатор	pT	Інтервал рН-переходу забарвлення	Масова частка у розчині, %	Розчинник
Метилловий зелений		0,1-2,0 жовте–зелене	0,05	вода
Метилловий оранжевий (метилоранж)	4	3,1-4,4 червоне–жовте	0,1	вода
Метилловий червоний (метил рот)	5	4,4-6,2 червоне–жовте	0,1	60 % етанол
Бромтимоловий синій	7	6,0-7,6 жовте–синє	0,1	вода
Феноловий червоний (фенол рот)	7	6,4-8,0 жовте–червоне	0,1	20 % етанол
Фенолфталеїн	9	8,2-10,0 безбарвне–малинове	0,1	60 % етанол

Таблиця 3

Густина розчинів кислот і основ, t=20 °C

Масова частка речовини, %	Густина розчинів, г / см ³				
	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	NaOH	NH ₃

2	1,012	1,009	1,008	1,021	0,990
4	1,025	1,020	1,018	1,043	0,981
6	1,038	1,031	1,023	1,065	0,973
8	1,052	1,043	1,038	1,087	0,965
10	1,066	1,054	1,047	1,109	0,958
12	1,080	1,066	1,057	1,131	0,950
14	1,095	1,078	1,069	1,153	0,943
16	1,109	1,090	1,078	1,175	0,936
18	1,124	1,103	1,088	1,197	0,930
20	1,139	1,115	1,098	1,219	0,923
22	1,155	1,128	1,108	1,241	0,916
24	1,170	1,140	1,119	1,263	0,910
26	1,186	1,153	1,129	1,285	0,904
28	1,202	1,167	1,139	1,306	0,898
30	1,219	1,180	1,149	1,328	0,892
32	1,235	1,193	1,159	1,349	0,886
34	1,252	1,207	1,169	1,370	
36	1,268	1,221	1,179	1,390	
38	1,286	1,234	1,189	1,410	
40	1,303	1,246	1,198	1,430	
42	1,321	1,259		1,449	
44	1,337	1,272		1,469	
46	1,357	1,285		1,487	
48	1,376	1,298		1,507	
50	1,395	1,310		1,525	
54	1,435	1,334		1,543	
58	1,477	1,356			
62	1,520	1,377			
66	1,565	1,396			

70	1,611	1,413			
74	1,657	1,430			
78	1,704	1,455			
82	1,749	1,459			
90	1,814	1,483			
94	1,831	1,491			
98	1,836	1,501			
100	1,841	1,513			

Таблиця 4

Фізико-хімічні величини й одиниці СІ

Величини	Одиниці СІ (несистемні)
Атомна маса (відносна) A_r	атомна одиниця маси, а.о.м.
Густина ρ	кілограм на кубічний метр, $\text{кг}/\text{м}^3$ ($\text{г}/\text{см}^3$)
Довжина, l	метр, м
Довжина хвилі λ	метр, м (нм)
Електричний потенціал ϕ	вольт, В
Електричний опір R	ом, Ом
Електрорушійна сила ΔE	вольт, В
Кількість речовини n, ν	моль, моль
Кількість теплоти Q	джоуль, Дж
Маса m	кілограм, кг
Масова частка ω	—
Масова концентрація ρ	кілограм на кубічний метр, $\text{кг}/\text{м}^3$ ($\text{г}/\text{мл}$)
Молекулярна маса (відносна) M_r	атомна одиниця маси, а.о.м.
Молярна концентрація c	моль на кубічний метр, $\text{моль}/\text{м}^3$ (моль/л)
Молярна маса M	кілограм на моль, $\text{кг}/\text{моль}$ (г/моль)
Молярний об'єм V_M	—
Об'єм V	кубічний метр, м^3 (л)

Окисно-відновний потенціал E	вольт, В
Температура термодинамічна T	кельвін, К
Температура Цельсія t	градус Цельсія, °С
Тиск p	паскаль, Па
Час τ	секунда, с