

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ  
НАЦІОНАЛЬНА МЕТАЛУРГІЙНА АКАДЕМІЯ УКРАЇНИ**

**Л.Є. ІСАЄВА, І.Ю. ЛЕВ**

# **ХІМІЯ НЕМЕТАЛІВ**

Рекомендовано Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України  
як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів

**Дніпропетровськ НМетАУ 2012**

УДК 546 (075.8)

Ісаєва Л.Є., Лев І.Ю. Хімія неметалів: Навч. посібник. – Дніпропетровськ: НМетАУ, 2012. – 79 с.

Розглядаються властивості великої групи хімічних елементів періодичної системи – неметалів та їх сполук.

Призначений для студентів, які навчаються за напрямом 6.050401 – металургія, а також може бути корисним студентам суміжних спеціальностей.

Іл. 4. Табл. 17. Бібліогр.: 8 найм.

Друкується за авторською редакцією.

Рекомендовано Міністерством освіти і науки, молоді та спорту України як навчальний посібник для студентів вищих навчальних закладів (лист №1/11 – 8069 від 29.08.2011 р.).

Рецензенти: О. В. Штеменко, д-р хім. наук, проф., зав. кафедрою неорганічної хімії (ДВНЗ «УДХТУ»)  
Л.П. Циганок, д-р хім. наук, проф. (ДНУ ім. Олесья Гончара)  
Ф.М. Тулюпа, д-р хім. наук, проф. (ДВНЗ «УДХТУ»)

© Національна металургійна академія  
України, 2012

© Ісаєва Л.Є., Лев І.Ю., 2012

## ПЕРЕДМОВА

Сучасне промислове виробництво потребує таких спеціалістів, які на базі фундаментальної підготовки могли б легко модернізувати свої спеціальні знання. Глибокі знання фундаментальних наук, у тому числі хімії, дозволяють успішно оволодіти знаннями у суміжних галузях.

Сучасний інженер має справу зі складними фізико-хімічними процесами та різними конструкційними матеріалами, властивості яких він повинен добре знати. Тому в технічних вузах є необхідним поглиблене вивчення хімії.

Хімія як класична фундаментальна наука є нормативною дисципліною більшості технічних вузів, вона становить фундамент інженерної освіти. Але більшість існуючих посібників не задовольняють потреб навчального процесу сьогодення. Навчальні посібники, що існують на сьогодні, розраховані на великий обсяг часу, який було раніше відведено на хімічні дисципліни, здебільшого зорієнтовані на університетські курси хімії і не можуть успішно застосовуватися у навчальному процесі за умов різкого скорочення курсу хімії у технічних вузах та за умов переорієнтації навчального процесу, яка відбувається у зв'язку з кредитно-модульною системою навчання. Є необхідність у виданні нової навчальної літератури.

У вищих навчальних закладах металургійного профілю основна увага при вивченні хімії елементів приділяється металам. Неметали відіграють у металургії суттєву роль, однак існуюча навчальна література не зовсім відповідає умовам викладання цієї теми. У зв'язку з цим автори вважають доцільним підготовку та видання даного навчального посібника, у якому досить стисло поданий в узагальненій формі навчальний матеріал по неметалах.

## РОЗДІЛ 1. ЕЛЕМЕНТАРНИЙ СТАН НЕМЕТАЛІВ

Всі хімічні елементи умовно розподіляють на неметали і метали. До неметалів належать такі 22 елементи: H – Гідроген, He – Гелій, B – Бор, C – Карбон, N – Нітроген, O – Оксиген, F – Флуор, Ne – Неон, Si – Силіцій, P – Фосфор, S – Сульфур, Cl – Хлор, Ar – Аргон, As – Арсен, Se – Селен, Br – Бром, Kr – Криптон, Te – Телур, I – Іод, Xe – Ксенон, At – Астат, Rn – Радон. Решта елементів – метали.

Основним поняттям сучасної хімії є поняття про хімічний елемент, тобто про вид атомів з визначеною сукупністю властивостей (заряд ядра, особливість електронної будови, потенціал іонізації, спорідненість до електрона, електронегативність, атомні радіуси і т.п.). Але ізольовані атоми неметалів як форма організації речовини можуть існувати в природі тільки при достатньо високих температурах та у вигляді моноатомної пари. Єдиним винятком є благородні гази, структурною одиницею яких за будь-яких умов є атом. Всі інші неметали існують у природі у вигляді молекул та кристалів.

Слід підкреслити, що хімічний елемент і проста речовина відрізняються одне від одного, хоча можуть мати однакові назви.

Головною ідеєю, яка проходить червоною ниткою крізь усю сучасну хімію, є тезис про те, що всі властивості речовин обумовлені їх хімічною та кристалічною будовою, а це, в першу чергу, визначається природою хімічних зв'язків взаємодіючих атомів. При цьому процес утворення простих речовин із атомів неметалів являє собою хімічну реакцію, за рахунок якої енергія системи зменшується.

Назва простої речовини, яка є звичайним словом літературної української мови, записується традиційно: водень, гелій, бор і т.п. Інша справа - українська назва хімічного елемента; її слід розглядати як власну назву і писати з великої літери: Гідроген, Гелій, Бор і т.п.

Формули простих (одноеlementних) неметалів зображуються символами відповідного елемента, праворуч, у нижньому індексі при символі, вказується арабською цифрою число його атомів (цифра 1 опускається). Систематичні назви простих речовин неметалів складаються із числового префікса, який вказує на число атомів і назву елемента.

Наприклад:  $O_2$  – диоксиген,  $O_3$  – триоксиген,  $P_4$  – тетрафосфор і т.п. Правда, нерідко таку назву важко вимовити, тому для деяких розповсюджених речовин допускаються традиційні раціональні назви:  $O_2$  – кисень,  $O_3$  – озон,  $P_4$  – білий фосфор і т.п. Але оскільки вони не дають точного уявлення про склад речовини, для переходу від таких назв до формул і навпаки, необхідна добра пам'ять та хороші навички.

Неметалічні елементи відрізняються від металів своїми властивостями. Вони, як правило, є поганими провідниками електричного струму і тепла. Для неметалів характерна відсутність делокалізованих електронів (крім графіту), які є провідниками електричного струму та тепла. Вони досить крихкі і нерідко мають забарвлення ( $O_2$  – блідо-голубий,  $F_2$  – блідо-жовтий,  $Cl_2$  – жовто-зелений,  $Br_2$  – червоно-коричневий,  $I_2$  – чорно-фіолетовий).

В елементарному стані неметали існують у вигляді молекул, утворених за допомогою звичайних ковалентних зв'язків. В одних випадках це двоатомні молекули ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ), а в інших – багатоатомні кристали алмазу, кремнію або бору.

Ті неметали, які при кімнатній температурі знаходяться в газоподібному стані, являють собою або двоатомні молекули ( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $F_2$ ,  $Cl_2$ ) з невеликою молярною масою, або, у випадку благородних газів, просто атоми, між якими діють слабкі сили Ван-дер-Ваальса. Інші неметалічні елементи з більшою масою молекул являють собою рідкі ( $Br_2$ ), а потім – тверді прості речовини ( $I_2$ ).

На відміну від перших членів V і VI груп (Нітроген і Оксиген), більш важкі елементи цих груп за звичайних умов не утворюють двоатомних молекул. Великий атомний радіус і більш густа електронна хмара у цих елементів перешкоджають бічному перекриванню  $p$ -орбіталей, яке необхідно для виникнення міцних  $\pi$ - зв'язків. Ця обставина, що має загальний характер, визначає стійкість молекул  $N_2$  і  $O_2$ , в яких атоми зв'язані  $\sigma$ - і  $\pi$ - зв'язками; інші елементи цих груп зв'язані тільки  $\sigma$ - зв'язками. Слід зазначити, що для насичення валентних можливостей елементів VII групи, які утворюють двоатомні молекули ( $Cl_2$ ,  $Br_2$ ,  $I_2$ ), непотрібно утворення  $\pi$ - зв'язків.

Крім відомих двоатомних молекул неметалів, що існують при кімнатній температурі в газоподібному стані, необхідно додати неметали – одноатомні благородні гази. Міцність хімічного зв'язку залежить від їх розмірів,

кількості зв'язків, що утворюються, і ступеня перекривання валентних орбіталей. Із збільшенням енергетичних рівнів в атомах неметалів третього та інших періодів зростає електронна густина та розміри. Це перешкоджає утворенню додаткових “бічних”  $\pi$ - зв'язків.

У вигляді простих речовин неметали здатні існувати у двох або навіть у декількох алотропних модифікаціях, які являють собою гомоатомні сполуки з різною кристалічною будовою. Для Карбону відомо чотири модифікації: алмаз із кубічною граткою, графіт з гексагональною кристалічною формою, карбін із гексагональною граткою, побудованою із прямолінійних ланцюгів, та фулерен – кулеподібна форма, яка складається з 60 атомів Карбону.

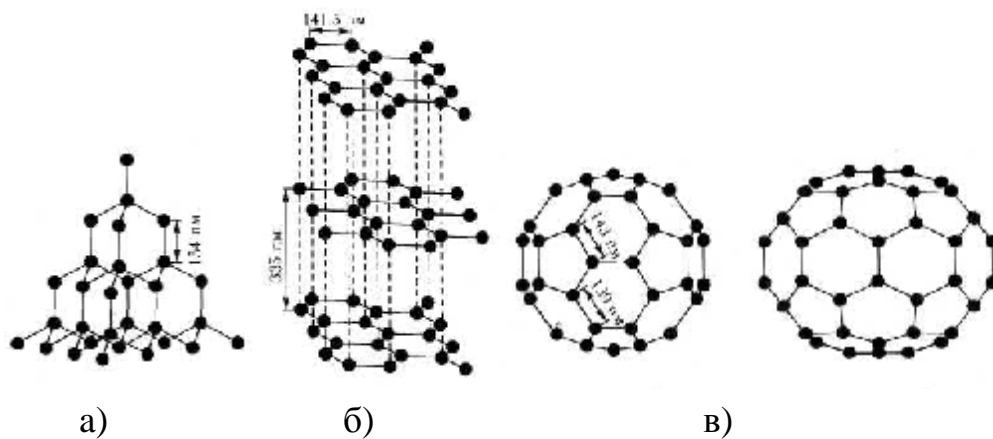


Рис. 1.1. Алотропні модифікації Карбону:

*а*- алмаз; *б*- графіт; *в*-фулерени

Оксиген має дві модифікації –  $O_2$  та  $O_3$  (озон). Сульфур, який за кімнатної температури є стійким у ромбічній кристалічній формі жовтого кольору, після нагрівання переходить у моноклінну форму, а швидко охолоджений від  $250^\circ\text{C}$  перетворюється на аморфну або пластичну форму. Фосфор, одержаний при конденсації пари, утворює білу молекулярну форму, яка при нагріванні переходить у більш стабільну полімерну червону модифікацію; ще більш стійким є чорний фосфор, шарувата кристалічна структура якого складається із гофрованих шарів атомів.

При утворенні алотропних форм неметалів може змінюватися гібридизація атомних орбіталей, наприклад, у Карбону,  $sp$  – в карбіні,  $sp^2$  – в графіті і  $sp^3$  – в алмазі; збільшиться кількість хімічних зв'язків та зміняться кристалічні решітки. Все це призводить до зміни хімічної природи і, як наслідок, до зміни хімічних властивостей.

Неметали розташовані (табл. 1.1) у правій верхній частині періодичної системи.

Таблиця 1.1  
Розташування неметалів у періодичній системі елементів

Пе- ріод	Група						
	IA	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	H $1s^1$ (2,1)						He $1s^2$ –
2		B $2s^2p^1$ (2,0)	C $2s^2p^2$ (2,5)	N $2s^2p^3$ (3,0)	O $2s^2p^4$ (3,5)	F $2s^2p^5$ (4,0)	Ne $2s^2p^6$ –
3			S $3s^2p^2$ (1,8)	P $3s^2p^3$ (2,1)	S $3s^2p^4$ (2,5)	Cl $3s^2p^5$ (3,0)	Ar $3s^2p^6$ –
4				As $4s^2p^3$ (2,0)	Se $4s^2p^4$ (2,4)	Br $4s^2p^5$ (2,8)	Kr $4s^2p^6$ –
5					Te $5s^2p^4$ (2,1)	I $5s^2p^5$ (2,5)	Xe $5s^2p^6$ –
6						At $6s^2p^5$ (2,2)	Rn $6s^2p^6$ –

Примітка. Поряд з елементом наведені зовнішні електронні конфігурації, а в дужках – відносні величини електронегативностей.

Неметали належать до *p*-елементів і тільки Гідроген та Гелій – до *s*-елементів.

Згідно з квантово-механічними розрахунками, збільшення електронів на *p*-підрівні відбувається тільки тоді, коли це зовнішній підрівень. Це призводить до того, що в кожній групі неметалів утворюються схожі зовнішні електронні конфігурації (електронна аналогія) та подібність хімічних властивостей (хімічна аналогія).

Число валентності, яке може проявляти атом неметалу, дорівнює кількості одноелектронних орбіталей атома у стабільному стані (наприклад, P (III) в  $\text{PH}_3$ , S (II) в  $\text{H}_2\text{S}$ , Cl (I) в  $\text{HCl}$ ) або у збудженому стані (наприклад,

P (V) в  $PF_5$ , S (VI) в  $SF_6$ ). Додаткова валентність у неметалів може бути реалізована також за донорно-акцепторним механізмом (наприклад, N (IV) в  $NH_4^+$ ). Максимальна валентність, яку можуть проявляти неметали, як правило, відповідає числу електронів зовнішнього енергетичного рівня, крім N, O та F, максимальне число валентності яких, відповідно, 4, 2 і 1. Можливість проявляти більше валентностей у цих елементів обмежена відсутністю *d*-підрівня, куди могли б перейти електрони орбіталей *s*-та *p*-підрівнів при збудженні атомів. При цьому утворювалися б додаткові одноелектронні валентні орбіталі. Ця здатність реалізується у елементів третього та інших періодів, у яких є *d*-підрівень. Валентність 8 у благородних газів реалізується тільки у Xe.

На рис. 1.2 цифрами позначені радіуси атомів, визначені як половина між'ядерної відстані неметалів у твердих речовинах та молекулах газів. Майте на увазі, що тут мова йде тільки про радіуси, які відповідають одинарним зв'язкам. Розміри кружків відповідають відносним розмірам атомів. Коли атоми приймають електрони, перетворюючись на аніони, їх розміри завжди збільшуються, оскільки кількість протонів при цьому не змінюється. Чим більше електронів приймає атом, тим більшими стають його розміри.

У неметалів, які належать до однієї групи періодичної системи, радіус атомів зверху донизу систематично збільшується, оскільки із зростанням номера періоду з'являються все нові заселені електронами енергетичні рівні.

При переході зліва направо уздовж кожного періоду радіус атомів послідовно зменшується. Основну роль у цьому відіграє дія послідовно зростаючого заряду ядра завдяки збільшенню кількості протонів. Поява нових протонів поступово збільшує ефективний заряд ядра; електрони все міцніше зв'язуються з ядром і, як наслідок, середній радіус атомів зменшується.



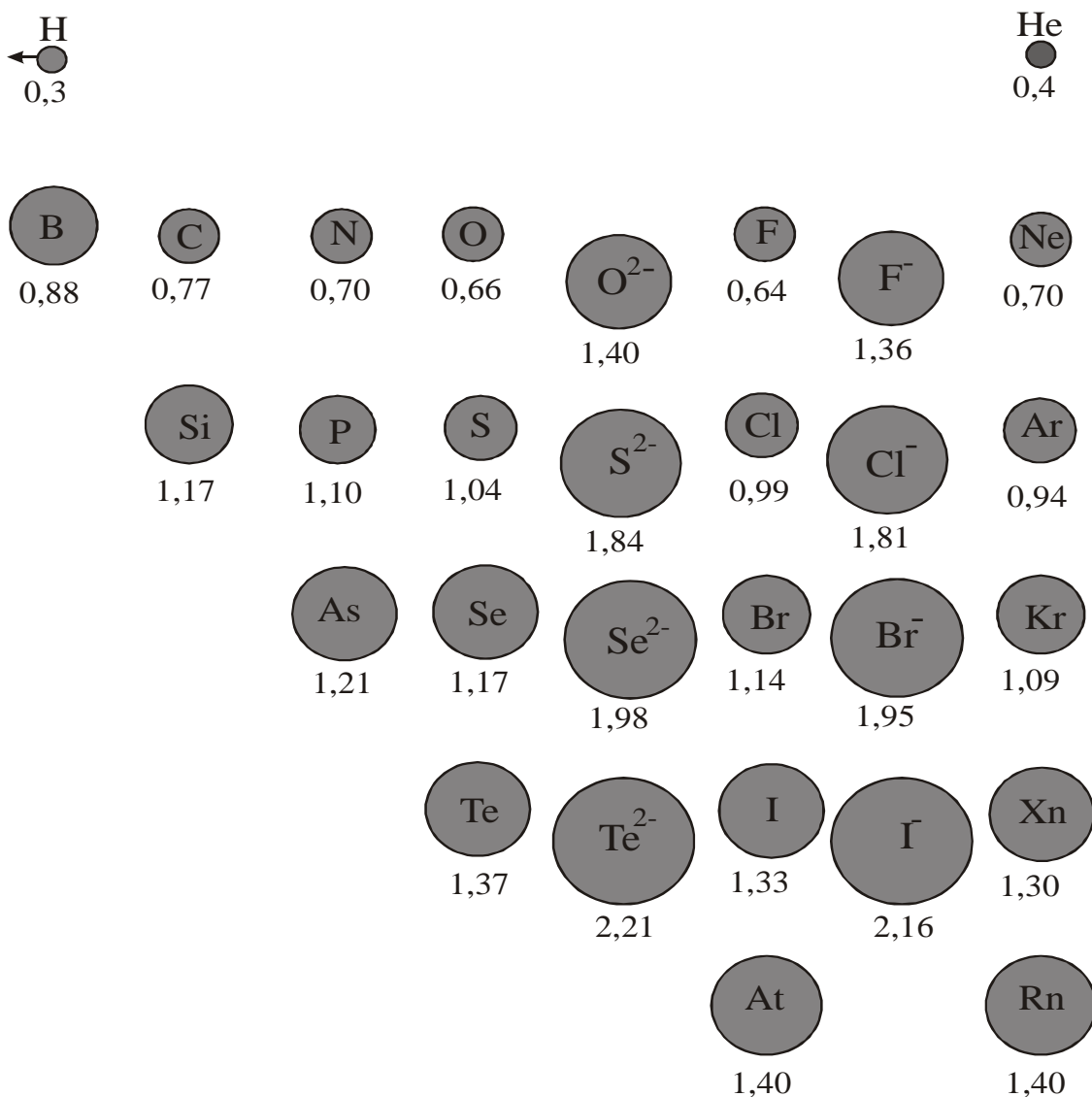


Рис. 1.2. Атомні та іонні радіуси неметалів, Å

Переважає більшість елементів неметалів у природі знаходиться в зв'язаному стані. Найбільш активні неметали – галогени зустрічаються у природі виключно у вигляді сполук, головним чином, із лужними металами. Оксиген та Сульфур також є активними мінералоутворювачами, асоційованими переважно із перехідними металами. Оксиген, крім того, бере участь в утворенні багаточисельних силікатів та алюмосилікатів, а Сульфур – в утворенні сульфатів, хоча ці два елементи зустрічаються і у вигляді простих речовин (атмосферний – O<sub>2</sub>, саморідна – S<sub>8</sub>). Основною формою Нітрогену в природі є атмосферний азот – N<sub>2</sub>. Головні природні сполуки Фосфору – фосфати (здебільшого, фосфорит Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>) та апатити – Ca<sub>5</sub>F(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. Природний Карбон зустрічається в трьох формах: органічного

походження (кам'яне вугілля, нафта, природні гази) та мінерального (карбонатні породи і вуглекислий газ). Силіцій – основний елемент твердої земної кори – являє собою багаточисельні силікати і алюмосилікати.

Одержання неметалів із природних сполук – це завжди окисно-відновний процес, крім тих випадків, коли прості речовини зустрічаються в саморідному стані. В останньому випадку їх зазвичай виділяють із суміші фізичними методами (наприклад, ректифікація зрідженого повітря при одержанні  $N_2$ ,  $O_2$  і благородних газів).

Неметали та їх сполуки широко застосовуються у техніці і побуті. Короткий перелік використання неметалів наведено в заключному розділі.

### ***1. Контрольні питання та варіанти відповідей***

1. Чим фізичні властивості неметалів відрізняються від металів?
  1. Густиною.
  2. Молярною масою.
  3. Будовою кристалічної ґратки.
  4. Погані провідники тепла та струму.
2. У якій з відповідей правильно вказана кількість неметалів, що існують при кімнатній температурі в газоподібному стані?
  1. 22
  2. 5
  3. 11
  4. 7.
3. Чому неметали V і VI груп (крім Нітрогену і Оксигену) не утворюють двоатомних молекул?
  1. Завдяки однакової електронегативності атомів.
  2. Через те, що між атомами не утворюються міцні  $\pi$ - зв'язки.
  3. Завдяки однаковому числу протонів в атомах.
  4. Завдяки однаковому числу валентних електронів в атомах.
4. Чи однаковими є хімічні властивості алотропних форм одного і того ж неметалу?
  1. Завжди різні.
  2. Різні, але не завжди.
  3. Завжди однакові.
  4. Однакові, але не завжди.
5. Чому у неметалів (а також ще у деяких елементів) в періодах зростає кількість електронів на зовнішніх рівнях?
  1. Збільшується електронегативність.
  2. Збільшується кількість протонів.
  3. Збільшується потенціал іонізації.
  4. Зменшується радіус атома.

6. Чому неметали (крім H і He) називають *p*-елементами?
1. У цих елементів є *p*-орбіталі.
  2. У цих елементів є *s*- і *p*-орбіталі.
  3. У цих елементів із збільшенням кількості протонів електрони заповнюють *p*-орбіталі.
  4. У цих елементів є *s*-орбіталі.
7. Чому атоми галогенів є і електронними і хімічними аналогами?
1. У них однакові зовнішні електронні конфігурації і схожі властивості.
  2. У них однакова кількість електронів на зовнішньому *s*- підрівні.
  3. У них різна кількість енергетичних рівнів.
  4. У них різна електронегативність.
8. З якої причини валентність Нітрогену в  $\text{HNO}_3$  не дорівнює п'яти?
1. В атомі Нітрогену 7 електронів.
  2. В атомі Нітрогену 7 протонів.
  3. Електронегативність Нітрогену дорівнює 3,5.
  4. На валентному (зовнішньому) енергетичному рівні у Нітрогену є тільки чотири орбіталі.

## **РОЗДІЛ 2. НЕМЕТАЛІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА СТУПЕНІ ОКИСНЕННЯ**

Властивості неметалів визначаються більшою кількістю електронів на зовнішніх енергетичних рівнях ізольованих атомів та їх прагненням добудувати зовнішні електронні рівні.

Утворюючи хімічний зв'язок, атоми неметалів можуть як приєднувати електрони, при цьому набувати негативного ступеня окиснення, так і віддавати електрони – ступінь окиснення стає позитивним. Але найбільш характерною ознакою неметалів є їх здатність приєднувати електрони. З позицій термодинаміки, стимулом приєднання електронів є зменшення вільної енергії, яка виділяється атомом при приєднанні електрона до нейтрального атома в газоподібному стані. Ця енергія називається “спорідненість атома до електрона” (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Спорідненість до електрона  $A_{\bar{e}}$  атомів неметалів

АТОМ	$A_{\bar{e}}$ , кДж/моль	АТОМ	$A_{\bar{e}}$ , кДж/моль
H	-72,8	Cl	-348,8
He	0	Ar	0
B	-27	As	-77
C	-122,3	Se	-194,9
N	+7	Br	-324,6
O	-141,0	Kr	0
F	-327,9	Te	-190,1
Ne	0	I	-295,3
Si	-133,6	Xe	0
P	-71,7	At	-270
S	-200,4	Rn	0

Зазвичай користуються узагальненою емпіричною характеристикою властивостей неметалів, яка називається електронегативністю. Під електронегативністю розуміють відносну здатність атомів приймати або віддавати електрони в процесі утворення хімічного зв'язку. Електронегативність є середньою арифметичною сумою енергій іонізації та електроспорідненості атома з електроном. Оцінка цієї здатності в умовній шкалі наведена в табл. 2.1.

Коли партнером неметалу по хімічній реакції є метал, який має меншу, порівнянно з неметалом, електронегативність, відбувається значний зсув електронів до атома неметалу, який умовно приймають як перехід електронів на його зовнішній енергетичний рівень. В цьому випадку атоми неметалів набувають негативних ступенів окиснення. Наприклад,  $Mg_3N_2$ ,  $Li_2O$ ,  $NaF$ . Якщо партнером по хімічному зв'язку атома неметалу є також

неметал, але такий, що має більшу електронегативність, відбувається незначний зсув електронів у бік останнього. У цьому випадку він добудовує свій зовнішній енергетичний рівень. Ступінь окиснення менш електронегативного атома стає позитивним. Наприклад,  $\overset{+4}{\text{C}}\text{Cl}_4$ ,  $\overset{+5}{\text{N}}_2\text{O}_5$ ,  $\overset{+6}{\text{S}}\text{F}_6$ ,  $\overset{+7}{\text{Cl}}_2\text{O}_7$ . Приклади ступенів окиснення неметалів у деяких сполуках наведені в табл. 2.2.

Таблиця 2.2

Ступені окиснення неметалічних елементів

Елемент	Ступінь його окиснення	Приклади сполук
F	-1	Фториди: HF, Na <sup>+</sup> F <sup>-</sup>
O	-2 -1	H <sub>2</sub> O, OH <sup>-</sup> , O <sup>2-</sup> , SO <sub>2</sub> Пероксиди: H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
N	-3 +5 Всі проміжні значення	NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , N <sup>3-</sup> HNO <sub>3</sub> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , NH <sub>2</sub> OH, N <sub>2</sub> O, NO, NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub>
C	+4 -4 Неоднозначний завдяки утворенню ланцюгів	CO <sub>2</sub> , CCl <sub>4</sub> , CF <sub>4</sub> CH <sub>4</sub> C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O
Cl	-1 +7 Проміжні значення	HCl, Cl <sup>-</sup> HClO <sub>4</sub> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ClO <sup>-</sup> , ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>2</sub> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
S	-2 +4 +6 Проміжні значення	H <sub>2</sub> S, S <sup>2-</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub> , HSO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , SO <sub>3</sub> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , SF <sub>6</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
Se, Te	-2 +4 +6	H <sub>2</sub> Se, H <sub>2</sub> Te SeO <sub>2</sub> , TeO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub> , Te(OH) <sub>6</sub>

Елемент	Ступінь його окиснення	Приклади сполук
P	-3	$\text{PH}_3, \text{PH}_4^+, \text{P}^{3-}$
	+5	$\text{H}_3\text{PO}_4, \text{P}_4\text{O}_{10}, \text{PO}_4^{3-}, \text{PCl}_5$
Si	+4	$\text{SiO}_2, \text{SiO}_4^{4-}$
Br	-1	$\text{HBr}, \text{Br}^-$
	Проміжні значення	$\text{BrF}, \text{BrF}_3$
I	-1	$\text{IO}_3^-, \text{ICl}_4^-, \text{ICl}$ $\text{HIO}_4, \text{H}_5\text{IO}_6, \text{IF}_7$
	+5, +3, +1	
	+7	
As	-3	$\text{AsH}_3$
	+3	$\text{AsCl}_3$
	+5	$\text{AsO}_4^{3-}$

Таким чином, характерним для елементів неметалів при утворенні сполук є прагнення добувати електронами свій зовнішній енергетичний рівень за рахунок зовнішніх електронів металів або менш активних неметалів. Одноатомні аніони типу  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  або  $\text{S}^{2-}$  одержують відновленням відповідних неметалів. Легкість подібного відновлення безпосередньо пов'язана з такою важливою властивістю неметалів, як їх спорідненість до електрона, відносно великою електронегативністю і достатньо високими потенціалами відновлення. Назви простих (одноатомних) аніонів виводять від назви відповідного елемента, до якої додається закінчення *-ід (ид)*, та групової назви *-іон*, яка записується через дефіс:  $\text{Cl}^-$  – хлорид-іон,  $\text{Br}^-$  – бромід-іон,  $\text{S}^{2-}$  – сульфід-іон.

Систематичні назви одноелементних багатоатомних аніонів будують аналогічно, при цьому, за допомогою чисельного префікса, вказують число

атомів та загальний заряд аніона:  $I_3^-$  – трийодид (1-) - іон;  $S_4^{2-}$  – тетрасульфід(2-)-іон.

Широко розповсюдженим одноелементним багатоатомним аніонам дають спеціальні назви:  $O_2^{2-}$  – пероксид-іон;  $C_2^{2-}$  – ацетиленід-іон, карбід (2-);  $N_3^-$  – азид-іон.

## ***2. Контрольні питання та варіанти відповідей***

1. У чому проявляються характерні властивості неметалів?
  1. В утворенні молекул.
  2. В утворенні простих речовин.
  3. У приєднанні електронів.
  4. У віддаванні електронів.
2. Чим визначається зміщення електронної хмари у бік неметалу при утворенні молекули?
  1. Більшою електронегативністю даного неметалу.
  2. Більшим розміром атома неметалу.
  3. Меншим розміром атома неметалу.
  4. Ступенем окиснення атома неметалу.
3. Які ступені окиснення можуть мати неметали в хімічних сполуках?
  1. Тільки позитивні.
  2. Тільки негативні.
  3. Тільки нульові.
  4. Негативні, позитивні і нульові.
4. При взаємодії з якими атомами атом неметалу набуває позитивну ступінь окиснення?
  1. Які мають менше значення електронегативності.
  2. Які мають більше значення електронегативності.
  3. Які мають однакове значення електронегативності.
  4. Які мають нульове значення електронегативності.

## **РОЗДІЛ 3. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕМЕТАЛІВ**

Хімія неметалів та їх сполук може бути правильно пояснена при одночасному врахуванні двох факторів: зменшення розмірів атомів та збільшення тенденції до приєднання електронів.

Значення потенціалів іонізації та спорідненості атомів до електрона характеризують здатність неметалічних елементів вступати в хімічний зв'язок з іншими елементами. Якщо у одного елемента невеликий потенціал іонізації, а у неметала велика (більша) спорідненість до електрона, то між ними слід очікувати активної реакції до утворення стійкої сполуки.

Спорідненість до електрона – це енергія, яка виділиться при приєднанні електрона на валентну оболонку атома. Процес приймання електронів вільними атомами активних неметалів спочатку є екзотермічним (тобто утворюються аніони), але потім наступне приєднання електронів проходить вже як ендотермічний процес (тобто такі аніони, як  $O^{2-}$  і  $S^{2-}$  не можуть існувати без стабілізаційного впливу середовища в кристалічній ґратці або при сольватації в розчині).

Спорідненість до електрона повинна збільшуватися по мірі зменшення розміру атома. Крім того, вона залежить від ефективного заряду ядра ( $Z_{ef}$ ). Чим більшим є  $Z_{ef}$ , який притягує електрони, тим більше знижується енергія електрона, коли він потрапляє зовні на орбіталь атома.

Оскільки в періодах радіуси атомів послідовно зменшуються, а  $Z_{ef}$  зростає, спорідненість до електрона повинна бути максимальною у елементів сьомої групи.

У межах однієї групи спорідненість до електрона зазвичай має найвище значення для найбільш легкого неметалу. Але F, O і N випадають із цієї закономірності через невеликі розміри їх атомів і дуже високу густину електронних хмар.

Неметали, крім Гідрогену, не утворюють позитивно заряджених одноатомних іонів через значну величину потенціалу іонізації. Неметали відносно легко утворюють негативно заряджені іони.

Всі одноатомні аніони мають симетричну будову електронних оболонок, яка є подібною до будови атомів благородних газів, і ця властивість, значною мірою, обумовлює узагальненість їх хімічної поведінки. Стійкість таких аніонів у розчинах є тим більшою, чим менше їх радіус. Найбільш стійкими є аніони галогенів.



Міцність хімічного зв'язку ( $E$ ) між однаковими атомами неметалів другого періоду, віднесена до одного моля зв'язку, завдяки зміні кратності зв'язку збільшується до Нітрогену, а потім зменшується.

#### Міцність хімічного зв'язку ( $E$ )

	B – B,	C = C,	N $\equiv$ N,	O = O,	F – F
$E$ , кДж/моль	225	615	946	402	158.

Відмінними хімічними властивостями неметалів є їх окисна здатність та, відповідно, відновна властивість їх простих аніонів. Кількісно ці властивості характеризуються значенням окисно-відновних потенціалів ( $\varphi^{\circ}$ ).

#### Окисно-відновні потенціали неметалів

$\varphi^{\circ}_{F_2/F^-} = 2,87 \text{ В}$ $\varphi^{\circ}_{Cl_2/Cl^-} = 1,36 \text{ В}$ $\varphi^{\circ}_{Br_2/Br^-} = 1,08 \text{ В}$ $\varphi^{\circ}_{I_2/I^-} = 0,53 \text{ В}$ $\varphi^{\circ}_{H^+/H_2} = 0,00 \text{ В}$ $\varphi^{\circ}_{S/S^{2-}} = - 0,48 \text{ В}$ $\varphi^{\circ}_{Se/Se^{2-}} = - 0,92 \text{ В}$ $\varphi^{\circ}_{Te/Te^{2-}} = - 1,14 \text{ В}$	<p>Інші одноатомні аніони неметалів, такі, як <math>N^{3-}</math> або <math>C^{4-}</math>, не вдається одержати у водних розчинах у достатньо високих концентраціях, щоб можна було виміряти їх потенціали.</p>
---	---

У деяких випадках для характеристики атомів неметалів користуються значеннями їх ентальпій в газоподібному стані (відносно до ентальпії цих елементів у стандартному стані).

Таблиця 3.1

Ентальпії одноатомних неметалів у газоподібному стані, кДж/моль

H 218,0				
	C 715,0	N 472,7	O 249,2	F 78,9
	Si 443,5	P 333,0	S 279,0	Cl 121,0
		As 254,0	Se 202,0	Br 111,9
			Te 199,0	I 106,9

### 3. Контрольні питання та варіанти відповідей

- Як змінюється спорідненість атомів неметалів до електрона із збільшенням їх порядкового номера?
  - В періодах збільшується, в групах зменшується.
  - В періодах і групах збільшується.
  - В періодах і групах зменшується.
  - В періодах зменшується, в групах збільшується.
- Від чого залежить збільшення міцності хімічного зв'язку між однаковими атомами неметалів?
  - Від однакової електронної конфігурації.
  - Від однакових хімічних властивостей.
  - Від збільшення кратності зв'язку.
  - Від однакової кількості електронів.
- У чому проявляються основні хімічні властивості неметалів?
  - В їх відносно малій кількості.
  - У зменшенні їх кількості в періодах із збільшенням номера періоду.
  - У збільшенні їх атомної ваги в періодах.
  - В їх окислювальній здатності.

4. Що визначає найбільшу відновну здатність аніона Йоду в порівнянні з іншими простими аніонами галогенів?
1. Негативний заряд іона.
  2. Більший радіус іона.
  3. Заряд іону дорівнює  $-1$ .
  4. Чорно-фіолетове забарвлення йоду.

#### РОЗДІЛ 4. СПОЛУКИ НЕМЕТАЛІВ З ГІДРОГЕНОМ ТА ЇХ ВЛАСТИВОСТІ

Елементи Карбон, Нітроген, Оксиген, Флуор, а також споріднені їм елементи утворюють прості сполуки з Гідрогеном, склад яких відповідає їх характерним валентностям ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$ ). Деякі властивості цих сполук вказані в табл. 4.1.

За звичайних умов, крім  $\text{H}_2\text{O}$ , це гази або легко леткі речовини. Між молекулами  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HF}$  за рахунок водневих зв'язків виникає додаткове зв'язування, яке надає сполукам аномальних властивостей: збільшення температури кипіння, густини, теплоємкості та ін.

Орбіталі атомів неметалів, зв'язаних з Гідрогеном, можуть знаходитися в різних гібридних станах. Просторові структури молекул різні, вони залежать від числа валентних гібридних орбіталей неметалів та зміни кута між ними. На останні впливають електрони невалентних орбіталей.

Коли в молекулах з неметалами IV групи всі чотири орбіталі знаходяться в  $sp^3$ -гібридному стані, утворюються високосиметричні тетраедричні просторові структури:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SiH}_4$  (рис. 4.1).

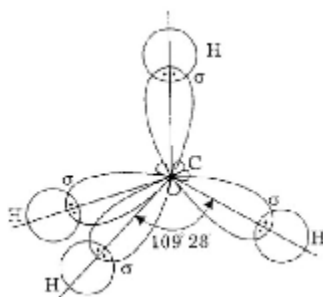


Рис. 4.1. Схема утворення  $\sigma$ -зв'язків молекули  $\text{CH}_4$

У молекулах з неметалами V групи в утворенні звичайних ковалентних зв'язків беруть участь три  $p$ -орбіталі.

Таблиця 4.1

Деякі властивості сполук неметалів з Гідрогеном

Формула	Температура, $^{\circ}\text{C}$		Густина, $\text{г/см}^3$	Довжина зв'язку, $\text{Å}$
	Плавлення	Кипіння		
$\text{CH}_4$	-183	-161	0,54	1,09
$\text{SiH}_4$	-185	-112	0,68	1,48
$\text{NH}_3$	-78	-33	0,82	1,01
$\text{PH}_3$	-133	-85	0,75	1,42
$\text{AsH}_3$	-114	-55	2,70	1,52
$\text{H}_2\text{O}$	0	100	1,00	0,96
$\text{H}_2\text{S}$	-86	-61	1,54	1,33
$\text{H}_2\text{Se}$	-64	-42	2,12	1,46
$\text{H}_2\text{Te}$	-49	-2	2,57	1,67
$\text{HF}$	-92	19	0,99	0,92
$\text{HCl}$	112	-84	1,19	1,27
$\text{HBr}$	-89	-67	1,78	1,41
$\text{HI}$	-51	-35	2,85	1,61

За рахунок більшої електронегативності F, O і N, у порівнянні з H, електронна густина у відповідних гідридах зміщується до більш

електронегативного атома (від Н до F, у меншій мірі від Н до О і ще в меншій від Н до N). В результаті між негативно поляризованим неметалом однієї молекули і позитивно поляризованим Гідрогеном іншої молекули виникає водневий зв'язок.

У газовій фазі HF помітно асоційований, і в залежності від температури та тиску в парах знаходяться молекули від  $(\text{HF})_2$  до  $(\text{HF})_9$ .

У рідкому фтороводні існують також довгі ланцюги, які утворюються за рахунок водневих зв'язків.

При обговоренні просторової структури молекул, оцінки кутів між зв'язками (валентних кутів) використовують концепцію гібридизації. В кожному випадку гібридні орбіталі мають характерний напрямок та положення в просторі, що сприяють утворенню зв'язків під визначеними кутами одна до одної.

У молекулах галогеноводнів є одна зв'язуюча пара електронів (за рахунок  $1s$ -електрона Гідрогену і  $p$ -електрона галогену), яка утворює однократний хімічний  $\sigma$ -зв'язок. З цим пов'язана лінійна структура молекул галогеноводнів.

Систематичні назви сполук неметалів з Гідрогеном, за номенклатурними правилами IUPAC, складаються за формулами із двох слів – починаючи з назви електропозитивних елементів (у родовому відмінку) та закінчуючи назвами електронегативних елементів (у називному відмінку) із додаванням суфіксів – *ід* (*ид*). Наприклад, HCl – гідрогену хлорид, H<sub>2</sub>S – дигідрогену сульфід і т.п. Але частіше для сполук неметалів з Гідрогеном використовують спеціальні назви:

NH <sub>3</sub> – аміак	H <sub>2</sub> O – вода
AsH <sub>3</sub> – арсин	SiH <sub>4</sub> – силан
B <sub>2</sub> H <sub>2</sub> – диборан	PH <sub>3</sub> – фосфін.

Хімічні властивості сполук багато в чому визначають характер хімічного зв'язку та взаємне розташування їх атомів у просторі. Неметали утворюють з Гідрогеном сполуки переважно з ковалентним зв'язком. Якщо структура сполук неметалів VII групи H-F, H-Cl, H-Br, H-I зрозуміла: вони лінійні, і тому особливість їх зв'язку визначається різницею електронегативностей, то для водневих сполук неметалів III–VI груп структури можуть бути досить різноманітними.

Кристалохімія єдиного неметалу III групи – Бору, з Гідрогеном є незвичайною та характеризує його як перехідний елемент між металами та неметалами. Частіше за все Бор має координаційне число 3, що створює плоскі трикутні угруповання з атомом Бору в  $sp^2$  – гібридному стані його орбіталей, вірогідно,  $BH_3$ . Але найпростіший бороводень – боран  $BH_3$  - за звичайних умов не існує внаслідок координаційного ненасичення; він полімеризується у диборан  $B_2H_6$ . В останньому Бор збільшує координаційне число до чотирьох за рахунок вільної  $p$ -орбіталі. Це відповідає тетраедричному утворенню з  $sp^3$  – гібридизацією орбіталей атома Бору. В багатьох відношеннях для розуміння природи боранів уявлення класичної валентності не досить. Всі вони, як диборан, є електрондефіцитними, і у них спостерігаються багатоцентрові хімічні зв'язки. За своїми властивостями борани мають багато спільного із вуглеводнями та силікатоводнями. Диборан є газом, решта боранів – тверді леткі речовини або рідини. Хімічно борани досить реакційно здатні.

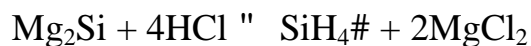
Із сполук з Гідрогеном неметалів IV групи розглянемо метан та силан. Молекула метану  $CH_4$  являє собою правильний тетраедр, в центрі якого знаходиться атом Карбону з однаковими атомами Гідрогену на чотирьох вершинах, що обумовлює їх розподіл у просторі, повністю симетричний, з рівними відстанями як між атомами Гідрогену, так і між атомами Гідрогену та центральним атомом Карбону. Цьому уявленню відповідає  $sp^3$ -гібридизація орбіталей атома Карбону та утворення структури, як це було показано на рис. 4.1.

Метан є майже нерозчинним у воді, стійким до  $1000^\circ C$ . Вище цієї температури він розкладається з утворенням ацетилену та водню

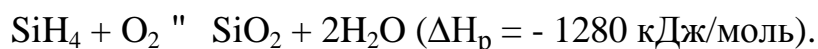


Сполуки Силіцію з Гідрогеном (силани) за своїм складом та структурними формулами є аналогічними вуглеводням ряду  $CH_4$ . Велика схожість спостерігається і у відношенні фізичних властивостей: подібно до вуглеводнів, силани не мають кольору, перші члени гомологічного ряду є газоподібними. Навпаки, внаслідок малої міцності зв'язку (295 кДж/моль для Si-H, проти 415 кДж/моль для C-H), загальна хімічна характеристика обох класів сполук дуже відрізняється: у протилежність до дуже інертних

вуглеводнів, силани є надзвичайно реакційноздатними сполуками. Зокрема, на повітрі в момент утворення



вони легко спалахують та згорають із виділенням великої кількості тепла



Характерною водневою сполукою неметалів V групи є аміак. За своїм значенням в неорганічній індустрії та неорганічній хімії аміак – найважливіша сполука. За своєю хімічною природою він являє собою нітрид Гідрогену  $\text{NH}_3$ .

Хімічну будову аміаку визначають  $sp^3$ -гібридні орбіталі атома Нітрогену, які утворюють три  $\sigma$ -зв'язки з трьома атомами Гідрогену, що займають три вершини скривленого тетраедра (рис. 4.1). Четверта вершина зайнята неподіленою електронною парою Нітрогену, що забезпечує хімічну ненасиченість та реакційну здатність молекули аміаку, а також значну величину моменту диполя.

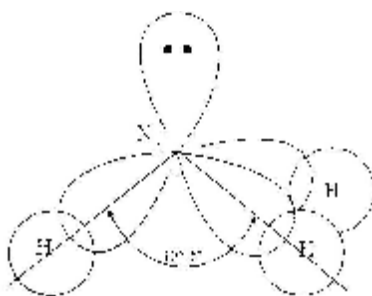


Рис. 4.1 Схема перекривання валентних орбіталей атомів у молекулі  $\text{NH}_3$

Вважається, що в сполуках з Гідрогеном атоми інших неметалів мають негативні ступені окиснення, хоча в деяких випадках (наприклад, в  $\text{BH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ) це не узгоджується з табличними значеннями електронегативностей. Але необхідно мати на увазі, що електронегативність не є строго фізичною величиною, яку можливо безпосередньо визначити; її значення не є постійним та залежить від природи іншого атома, з яким хімічно зв'язаний даний атом.

Оскільки в сполуках з Гідрогеном інші неметали мають найменший ступінь окиснення (наприклад,  $\overset{-4}{\text{C}}\text{H}_4$ ,  $\overset{-3}{\text{N}}\text{H}_3$ ,  $\overset{-2}{\text{O}}\text{H}_2$ ,  $\overset{-1}{\text{F}}\text{H}$ ), вони проявляють тільки відновні властивості. Із збільшенням радіуса неметалу в групах їх відновні властивості в сполуках з Гідрогеном збільшуються (наприклад, в VIA-групі:

$$\varphi^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1,23 \text{ В}; \varphi^0_{\text{S}/\text{H}_2\text{S}} = 0,14 \text{ В}; \varphi^0_{\text{Se}/\text{H}_2\text{Se}} = -0,40 \text{ В}; \varphi^0_{\text{Te}/\text{H}_2\text{Te}} = -0,72 \text{ В}.$$

Із зменшенням радіуса неметалу в періоді їх відновні властивості в сполуках з Гідрогеном зменшуються (наприклад, в 2-ому періоді:

$$\varphi^0_{\text{C}/\text{CH}_4} = 0,13 \text{ В}; \varphi^0_{\text{N}/\text{NH}_3} = 0,26 \text{ В}; \varphi^0_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = +1,23 \text{ В}; \varphi^0_{\text{F}_2/\text{HF}} = 2,87 \text{ В}.$$

Закономірності в зміні хімічної стійкості водневих сполук неметалів можливо дослідити (табл. 4.2) по значеннях енергії Гіббса їх утворення.

Таблиця 4.2

Енергія Гіббса утворення водневих сполук неметалів

Група Період	IVA	VA	VIA	VIIA
2	CH <sub>4</sub> (-51)	NH <sub>3</sub> (-16)	H <sub>2</sub> O (-229)	HF (-273)
3	SiH <sub>4</sub> (+57)	PH <sub>3</sub> (+13)	H <sub>2</sub> S (-34)	HCl (-95)
4		AsH <sub>3</sub> (+69)	H <sub>2</sub> Se (+16)	HBr (-53)
5			H <sub>2</sub> Te (+85)	HI (-1)

Примітка: в дужках наведені значення  $\Delta G^0_{\text{утв}}$ , кДж/моль.

Ви пам'ятаєте, що чим більше енергії виділяється при утворенні хімічної сполуки, тим більш стійкою вона є. Але, як видно з табл. 4.2, для утворення деяких сполук необхідно затратити енергію. SiH<sub>4</sub>, PH<sub>3</sub>, AsH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>Se, H<sub>2</sub>Te представляють собою нестійкі ендотермічні сполуки.

Відновні властивості неметалів в сполуках з Гідрогеном зростають в періодах, завдяки збільшенню кількості зовнішніх електронів у їх атомах.

Відновні властивості при порівнянні оцінюються значеннями стандартних відновних потенціалів. Чим меншими є значення останніх, тим більше відновна здатність сполук. У бінарних сполуках із Гідрогеном, утворених неметалами відповідних груп, із збільшенням періоду значення



стандартних відновних потенціалів зменшується завдяки зростанню розмірів атомів неметалів, що полегшує відрив електронів – відновників.

Процеси утворення Гідрогенвмісних сполук неметалів, як і інші хімічні процеси, можуть протікати спонтанно у бік зменшення вільної енергії Гіббса ( $\Delta G_{\text{утв}}^0$ ). Стійкість сполук багато в чому залежить від кількості виділеної енергії (енергії Гіббса утворення сполуки).

#### **4. Контрольні питання та варіанти відповідей**

1. Що визначає підвищену взаємодію між деякими молекулами бінарних сполук Гідрогену?
  1. Агрегатний стан.
  2. Ступінь окиснення неметалу.
  3. Водневий зв'язок.
  4. Структура молекул.
2. Чому між деякими молекулами, які містять Гідроген, не утворюється водневий зв'язок?
  1. Через близькі значення електронегативності Гідрогену і неметалу.
  2. Через меншу електронегативність Гідрогену.
  3. Через різні розміри атомів у молекулах.
  4. Через однакові розміри атомів.
3. Від чого залежить просторова структура молекул неметалів з Гідрогеном?
  1. Від кількості електронів.
  2. Від кількості зовнішніх електронів.
  3. Від кількості орбіталей.
  4. Від кількості гібридних (валентних) орбіталей.
4. Чому молекули галогеноводнів мають лінійну будову?
  1. Вони – безбарвні, отруйні речовини.
  2. Вони усі є газами за звичайних умов.
  3. Вони мають один хімічний зв'язок.
  4. Їх атоми мають різну електронегативність.
5. Як змінюється в періодах ступінь окиснення неметалів у бінарних сполуках з Гідрогеном?
  1. Збільшується.
  2. Зменшується (крім  $\text{BH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$ ).
  3. Не змінюється.
  4. Спочатку збільшується, а потім зменшується.
6. У якої сполуки є більшими відновні властивості?
  1.  $\text{H}_2\text{O}$ .
  2.  $\text{H}_2\text{S}$ .
  3.  $\text{H}_2\text{Se}$ .
  4.  $\text{H}_2\text{Te}$ .

7. Чому збільшуються відновні властивості неметалів в сполуках з Гідрогеном, по мірі збільшення порядкового номера в групах?

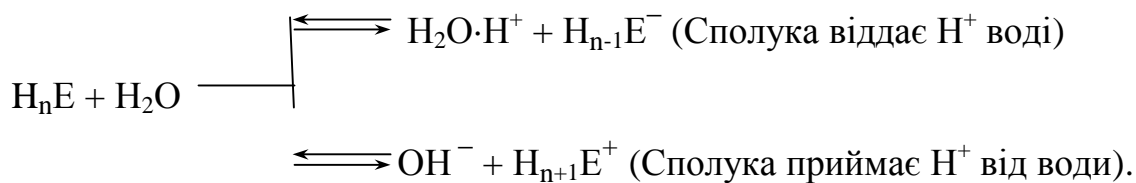
1. Зменшується радіус неметалу.
2. Збільшується радіус неметалу.
3. Збільшується кількість протонів в атомі неметалу.
4. Збільшується кількість електронів в атомі неметалу.

8. Яка з наведених сполук більш стійка?

1. HF.
2. HCl.
3. HBr.
4. HI.

## РОЗДІЛ 5. КИСЛОТНО-ОСНОВНИЙ ХАРАКТЕР СПОЛУК НЕМЕТАЛІВ З ГІДРОГЕНОМ

У водних розчинах більшість сполук неметалів з Гідрогеном ( $H_nE$ ) проявляють кислотні властивості, і тільки деякі із них діють як основи. Це визначається тим, який напрямок іонізації переважає ( $n$  – кількість атомів Гідрогену):



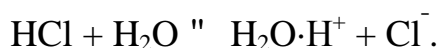
Можливо передбачити характер цієї взаємодії при порівнянні величин ентальпії реакції приєднання  $H^+$  водою  $\Delta H(H_{n-1}E^-)$  та реакції приєднання  $H^+$  неметалом  $\Delta H(H_{n+1}E^+)$

Таблиця 5.1

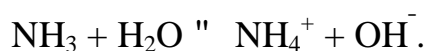
Величина ентальпій приєднання  $H^+$  до  
 $NH_3$ ,  $H_2O$  та галогеноводнів, кДж/моль

$\Delta H_{NH_3}$	$\Delta H_{H_2O}$	$\Delta H_{\text{галогеноводнів}}$
-868	-688	-606 (HF)
		-588 (HCl)
		-568 (HBr)
		-607 (HI)

Як впливає з цих даних, реакція приєднання  $H^+$  від галогеноводнів до води є термодинамічно більш вигідною, тому що в цьому випадку ентальпія системи зменшується в напрямку кислотної іонізації –



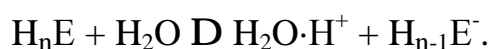
Навпаки, молекула  $\text{NH}_3$ , з цієї ж причини, може віднімати  $\text{H}^+$  у молекули води і перетворюватися на  $\text{NH}_4^+$ ; тобто в напрямку основної іонізації –



Тому  $\text{NH}_3$  є основою у відношенні до  $\text{H}_2\text{O}$ , а галогеноводні – кислотами.

Однією з найбільш загальних теорій хімії кислот і основ є теорія Бренстеда і Лаурі, згідно з якою кислоту розглядають як донор протонів ( $\text{H}^+$ ), а основу – як акцептор ( $\text{H}^+$ ). Відносна сила кислот і основ завжди визначається конкуренцією двох речовин за володіння ( $\text{H}^+$ ).

Сила кислоти у водному розчині вимірюється тим, наскільки зсунута праворуч рівновага реакції:



Чим легше проходить перенос ( $\text{H}^+$ ) до води, тим сильнішою є кислота ( $\text{H}_n\text{E}$ ).

Ступінь легкості, з якою молекула будь-якої кислоти віддає ( $\text{H}^+$ ), визначається двома факторами. Одним із них є іонність зв'язку, а іншим – ковалентний радіус атома. Розмір атома (E) відіграє важливу роль, тому що міцність зв'язку (H-E) зростає у міру зменшення його довжини, в результаті чого ускладнюється відрив ( $\text{H}^+$ ).

У межах кожного періоду відмінність ковалентних радіусів елементів, як правило, дуже невелика; в той же час електронегативність елементів помітно зростає при переміщенні зліва направо по періоду, що приводить до збільшення іонності зв'язку. Тому найбільш сильні кислоти утворюють неметали VII групи. Так, сила кислот, які утворюються водними розчинами ( $\text{H}_n\text{E}$ ) елементів другого періоду, зростає в послідовності  $\text{NH}_3 < \text{H}_2\text{O} < \text{HF}$ ; в третьому періоді відносна сила кислот зростає в послідовності  $\text{PH}_3 < \text{H}_2\text{S} < \text{HCl}$ ; в четвертому періоді відносна сила кислот зростає в послідовності  $\text{H}_2\text{Se} < \text{HBr}$ .

Разом з тим, в межах кожної групи переважаючим фактором, який визначає силу кислот, є ковалентний радіус цих елементів, що помітно зростає. В VII групі ступінь іонності зв'язку (H-E) знижується при переході від (HF) до (HI), але великий ковалентний радіус Йоду (приблизно в два рази більший, ніж у Флуора) настільки зменшує енергію зв'язку (HI), що ця сполука виявляється кращим донором ( $\text{H}^+$ ), ніж (HF). З цієї причини відносна сила кислот для водних розчинів водневих сполук неметалів VII групи

зростає в ряду  $\text{HF} < \text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$ . З тієї ж причини сила водневих кислот для неметалів VI групи зростає в ряду  $\text{H}_2\text{O} < \text{H}_2\text{S} < \text{H}_2\text{Se} < \text{H}_2\text{Te}$  (табл. 5.2).

Водні розчини неметалів V та IV груп –  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  і  $\text{SiH}_4$  проявляють різноманітні властивості.  $\text{NH}_3$  є надзвичайно слабкою кислотою і, як вже було зазначено, в конкуренції з  $\text{H}_2\text{O}$  поводить себе як основа (акцептує  $\text{H}^+$ ). Метан ( $\text{CH}_4$ ) – практично інертний у водних розчинах, що вказує на більшу міцність зв'язку в цій сполуці та на його насичену валентну структуру. Силани ( $\text{SiH}_4$ ) є досить реакційноздатними і є сильними відновниками. Це кислотні сполуки, про що свідчить утворення в процесі гідролізу силанів кремнезему або силікатів.

Таблиця 5.2

Константи іонізації кислот у водних розчинах при 25°C

Група Період	IVA	VA	VIA	VIIA
2	$\text{CH}_4$ –	$\text{NH}_3$ $\sim 1 \cdot 10^{-21}$	$\text{H}_2\text{O}$ $1,8 \cdot 10^{-16}$	$\text{HF}$ $6,2 \cdot 10^{-4}$
3	$\text{SiH}_4$ –	$\text{PH}_3$ –	$\text{H}_2\text{S}$ $1,2 \cdot 10^{-7}$	$\text{HCl}$ $\sim 1 \cdot 10^7$
4			$\text{H}_2\text{Se}$ $1,3 \cdot 10^{-4}$	$\text{HBr}$ $\sim 1 \cdot 10^9$
5			$\text{H}_2\text{Te}$ $2,3 \cdot 10^{-3}$	$\text{HI}$ $\sim 1 \cdot 10^{11}$

Термодинамічний підхід у передбаченні здатності спонтанного протікання хімічних реакцій в розчинах при низьких температурах полягає в оцінці ентальпії процесу. Більш вигідним є такий процес, при якому максимально зменшується ентальпія системи.

В групах періодичної системи елементів, із збільшенням атомної маси неметалів, в сполуках неметалів із Гідрогеном хоча і зменшується ступінь іонності зв'язку, але значне зростання ковалентних радіусів атомів має

рішучий вплив на зменшення міцності зв'язку (H-Э) та сприяє кислотній іонізації з утворенням іона гідроксонію  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}^+$ ).

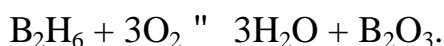
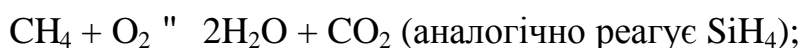
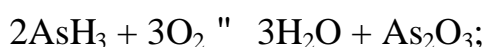
Таблиця 5.3

Ступінь іонності зв'язку, % на один зв'язок

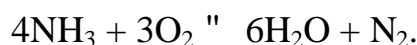
IVA	VA	VIA	VIIA
$\text{CH}_4 - 7,0$	$\text{NH}_3 - 19,5$	$\text{H}_2\text{O} - 29,1$	$\text{HF} - 43,0$
$\text{SiH}_4 - 5,1$	$\text{PH}_3 - 0$	$\text{H}_2\text{S} - 7,0$	$\text{HCl} - 17,2$
	$\text{AsH}_3 - 1,6$	$\text{H}_2\text{Se} - 5,1$	$\text{HBr} - 12,9$
		$\text{H}_2\text{Te} - 0$	$\text{HI} - 7,0$

В періодах зліва направо за рахунок різниці електронегативності атомів у сполуках неметалів різко зростає ступінь іонності зв'язку, що при незначній відмінності розмірів ковалентних радіусів атомів полегшує кислотну іонізацію з утворенням  $\text{H}_3\text{O}^+$  ( $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}^+$ ).

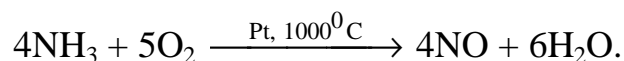
Сполуки неметалів з Гідрогеном, окрім HF, вступають в звичайні реакції горіння з газоподібним киснем, в результаті, як правило, утворюються оксид неметалу та вода.



$\text{PH}_3$ ,  $\text{SiH}_4$  і  $\text{B}_2\text{H}_6$  реагують з Оксигеном дуже швидко, фосфін та силан займаються в атмосфері кисню, а диборан вибухає з великою силою. Аміак є винятком із правила. Навіть в присутності надлишку Оксигену  $\text{NH}_3$  згоряє з утворенням вільного  $\text{N}_2$ .



Одержати оксид Нітрогену з цих речовин можливо тільки за наявності каталізатора. Для цього використовуються сітчаті каталізатори з платинового (або сплаву платина-родій) дроту



Ця реакція використовується в процесі Освальда для одержання нітратної кислоти з аміаку.

### ***5. Контрольні питання та варіанти відповідей***

1. Чому  $\text{NH}_3$  у воді поводить себе як основа?
  1. Енергетично більш вигідно приєднання одного з  $\text{H}^+$  аміаку до води з утворенням  $\text{H}_2\text{O}\cdot\text{H}^+$ .
  2. Енергетично більш вигідно приєднання одного з  $\text{H}^+$  води до аміаку з утворенням  $\text{NH}_4^+$ .
  3. Молекула  $\text{NH}_3$  містить більше атомів Гідрогену, ніж молекула  $\text{H}_2\text{O}$ .
  4. Молярна маса  $\text{H}_2\text{O}$  більше молекулярної маси  $\text{NH}_3$ .
2. Чому при розчиненні у воді водневих сполук неметалів сила кислот, які утворюються, збільшується із збільшенням молярної маси неметалів в групах?
  1. Зменшується валентність неметалів.
  2. Збільшується електронегативність неметалів.
  3. Збільшується ковалентний радіус неметалів.
  4. Зменшується ковалентний радіус неметалів.
3. Чому при розчиненні в воді водневих сполук неметалів, сила кислот, які утворюються, збільшується із збільшенням молярної маси неметалів в періодах?
  1. Збільшується окисна здатність неметалів.
  2. Збільшується вільна енергія утворення водневих сполук неметалів,  $\Delta G^\circ_{\text{H}_2\text{O}}$ .
  3. Збільшується електронегативність.
  4. Збільшується іонність зв'язку водневих сполук неметалів.
4. Вкажіть основний фактор того, що у водних розчинах Ні є самою сильною кислотою, у порівнянні з іншими водневими сполуками неметалів?

1. При невеликій полярності в молекулі HI ковалентний радіус Йоду є одним з найбільших.
2. Серед галогенів електронегативність Йоду найменша.
3. В молекулі HI Йод – сильний відновник.
4. Ступінь окиснення Йоду в HI дорівнює -1.

## РОЗДІЛ 6. СПОЛУКИ НЕМЕТАЛІВ З ОКСИГЕНОМ (ОКСИДИ ТА ОКСИАНІОНИ)

З 2408 неорганічних сполук, які вважають досить важливими для включення їх у довідники із вказуванням їх фізичних властивостей, 1220 сполук являють собою сполуки неметалів з Оксигеном. Різноманітність структур та властивостей цих сполук визначає всі можливості неорганічної хімії. Сполуки цієї групи в більшості складаються з центрального атома неметалу, з яким пов'язаний один або кілька атомів Оксигену. Більша електронегативність Оксигену робить ступінь окиснення центральних оксидоутворюючих атомів тільки позитивним (крім  $F_2O$ ). Більшість неметалів, які мають змінну валентність, дають декілька оксидів (наприклад,  $CO$  і  $CO_2$ ;  $SO_2$  і  $SO_3$ ;  $Cl_2O$ ,  $Cl_2O_3$ ,  $Cl_2O_5$  і  $Cl_2O_7$ ). Хоча в оксидах неметалів міжатомний зв'язок ковалентно-полярний, молекули в цілому можуть бути і неполярними. Це пов'язано із взаємним розташуванням в просторі орбіталей центрального атома. Так, у молекули  $CO_2$  за рахунок двох *sp*-гібридних орбіталей атома вуглецю та двох *2p*-орбіталей атома кисню реалізується два полярних зв'язки. Але полярність молекули зумовлюється також просторовою будовою молекули і визначається як векторна сума окремих дипольних моментів. А оскільки у цієї молекули диполі полярних зв'язків направлені у протилежні сторони, електронний момент диполя молекули  $CO_2$  дорівнює нулю (більш докладно дивись на с.40).

При з'єднанні неметалу з Оксигеном у валентних відношеннях одержують оксид даного елемента. Назви оксидів будують, вказуючи чисельник ступеня окислення неметалу в формі катіона ( $N_2O$  – оксид Нітрогену (I),  $Cl_2O_7$  – оксид Хлору (VII)). Кисневі сполуки, у яких атоми Оксигену сполучені між собою, називаються пероксидами ( $H_2O_2$  – (H-O-O-H) – пероксид Гідрогену).

Найпростіші мономірні оксианіони описуються загальною формулою  $EO_m^{n-}$ , де центральний атом Е являє собою неметалічний елемент. Весь аніон в цілому має сумарний заряд  $n-$ . Число атомів Оксигену дорівнює  $m$ . Існують і більш складні оксианіони, які містять два або декілька атомів Е.

Але для простоти ми обмежимося тут обговоренням, головним чином, простіших мономірних оксианіонів.

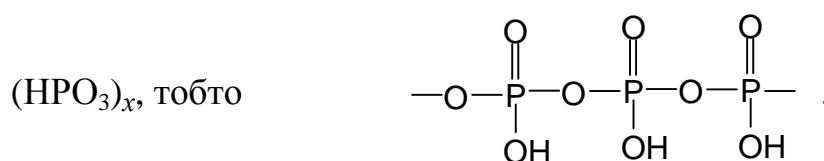
Багато неметалів дають декілька різних оксианіонів. Частково це обумовлено тим, що ряд неметалів може існувати в декількох станах окиснення. Наприклад, хлор утворює чотири різні оксианіони, до яких він входить у вигляді  $Cl^{+1}$ ,  $Cl^{+3}$ ,  $Cl^{+5}$  і  $Cl^{+7}$ , відповідно. Крім цього, деякі неметали здатні утворювати більше одного оксианіона, залишаючись у них в одному і тому ж стані окиснення, коли одні з цих оксианіонів є мономірними, а інші – полімерними. Для того щоб розрізнити структури двох типів, до назви цих оксианіонів додають префікс *орто-*, якщо вони мають мономірні оксианіони, або префікс *мета-*, якщо вони мають полімерну структуру. Наприклад,

$PO_4^{3-}$  – називається ортофосфатним іоном, а  $(PO_3^-)_x$  – метафосфатним

іоном. Існування метаформи оксианіонів слід очікувати для будь-якого неметалу, оксианіон якого в ортоформі має заряд 3 або 4, оскільки в цьому випадку, за рахунок дегідратації, зберігається існування оксианіона, тобто частинки, яка має негативний заряд. При цьому стан окиснення центрального атома залишається без зміни.



Практично це можливо здійснити шляхом дегідратації ортофосфорної кислоти або інших подібних сполук



Зв'язуючись у полімер, мономірні структурні одиниці утворюють одна з одною хімічний зв'язок, який завжди має ковалентний характер (якби цей



зв'язок був іонним, ми б мали справу не з полімером, а із звичайною іонною сполукою).

Назви сполук неметалів з Оксигеном утворюються на основі назв катіонів та аніонів. В російсько- та україномовній літературі, а також в подібній літературі романськими мовами давніх часів спочатку називають аніон, а потім – катіон, але відомо, що тоді формули сполук і записували спочатку аніон, а потім катіон:  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ ,  $\text{NO}_3\text{K}$ .

Сучасні номенклатурні правила рекомендують змінити порядок утворення назв сполук на зворотний, тобто назва аніона повинна йти за назвою катіона. Такий порядок дійсно відповідає формульному запису сполук, він прийнятий в більшості національних хімічних номенклатур. Тому і в російсько-українській хімічній літературі немає необхідності залишати старий підхід до утворення назв хімічних сполук.

Якщо неметал утворює тільки один оксид або оксид в звичайній валентності, його назва складається тільки із назви неметалу та слова “оксид”:  $\text{SiO}_2$  – кремній діоксид.

Сполуки Оксигену з Флуором слід називати флуоридами:  $\text{OF}_2$  – оксиген дифлуорид;  $\text{O}_2\text{F}_2$  – диоксиген дифлуорид.

Оксигеновмісні аніони називають: тетраоксосульфат –  $\text{SO}_4^{2-}$ , триоксосульфат –  $\text{SO}_3^{2-}$ , тетраоксофосфат –  $\text{PO}_4^{3-}$ , триоксотіосульфат –  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , гептаоксодисульфат –  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ .

Іноді, щоб підкреслити ступінь окиснення центрального атома, його вказують в дужках після назви: тетраоксофосфат (V) – аніон ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), триоксосульфат (IV) – аніон ( $\text{SO}_3^{2-}$ ).

Для аніонів, які містять неметали в кисневому оточенні, застосовують спрощені назви (без позначення оксо, – умовчують) та вказують ступінь окиснення центрального атома. Якщо неметал, який утворює аніон, знаходиться в ступені окиснення, який дорівнює номеру його групи, ступінь окиснення не вказують:

- нітрат ( $\text{NO}_3^-$ ), фосфат ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), сульфат ( $\text{SO}_4^{2-}$ ).

Для деяких багатоатомних аніонів застосовують їх традиційні назви із закінченням –*ід* (*ид*):

-  $\text{OH}^-$  – гідроксид-іон;  $\text{NH}_2^-$  – амід-іон.

Для широко розповсюджених аніонів, які містять центральний атом в ступені окиснення нижчому, ніж максимальний, можна залишити тривіальну назву з суфіксом – *ит* (*um*).

-  $\text{NO}_2^-$  - нітрит,  $\text{SO}_3^{2-}$  - сульфїт,  $\text{ClO}_2^-$  - хлорит.

Якщо центральний атом знаходиться в ступені окиснення, який відповідає номеру його групи, число атомів Оксигену, як і ступінь окиснення, можна не приводити. В більш складних випадках можливо привести заряд аніона, наприклад: -  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  - дифосфат (4-),  $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$  - дисульфат (2-),  $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$  - дисилікат (6-).

Якщо центральний атом знаходиться не в максимальному ступені окиснення, у назвах його вказують останнім:

-  $\text{S}_2\text{O}_5^{2-}$  - дисульфат (IV) (2-).

Різні оксианіони того ж самого неметалу одержують назви додаванням різноманітних префіксів та закінчень до загального кореня (назва неметалу). Закінчення – *ат* використовують в назвах тих оксианіонів, які раніше вважалися найбільш розповсюдженими. Для Хлору так називають хлорат-іон  $\text{ClO}_3^-$ . Інші закінчення та префікси використовуються для позначення оксианіонів з більш високим або більш низьким ступенем окиснення центрального атома, наприклад:

$\text{ClO}_4^-$  – перхлорат-іон

$\text{ClO}_2^-$  – хлорит-іон

$\text{ClO}_3^-$  – хлорат-іон

$\text{ClO}^-$  – гіпохлорит-іон.

В останньому випадку закінчення –*ит* (*um*) означає ближчий, більш низький ступінь окиснення центрального атома, у порівнянні з найбільш розповсюдженим (-*ат*), а префікс *гіпо* – додається разом із закінченням –*ит* (*um*) для позначення ще більш низького ступеня окиснення. Префікс *пере* – відповідає більш високому ступеню окиснення центрального атома у порівнянні із найбільш розповсюдженим. Іншим оксианіонам дають назви, користуючись такими самими правилами, з їх назвами можна ознайомитися в табл. 6.1

Таблиця 6.1

## Назви оксианіонів, які утворюються неметалами

Група період	III A	IVA	VA	VIA	VIIA
2	$\text{BO}_3^{3-}$ , ортоборат	$\text{CO}_3^{2-}$ , карбонат	$\text{NO}_3^-$ , нітрат		
	$(\text{BO}_2^-)_x$ , метаборат		$\text{NO}_2^-$ , нітрит		
3		$\text{SiO}_4^{4-}$ , ортосилікат	$\text{PO}_4^{3-}$ , ортофосфат	$\text{SO}_4^{2-}$ , сульфат	$\text{ClO}_4^-$ , перхлорат
		$(\text{SiO}_3^{2-})_x$ , метасилікат	$(\text{PO}_3^-)_x$ , метафосфат	$\text{SO}_3^{2-}$ , сульфіт	$\text{ClO}_3^-$ , хлорат
			$\text{PO}_3^{3-}$ , ортофосфіт		$\text{ClO}_2^-$ , хлорит
			$(\text{PO}_2^-)_x$ , метафосфіт		$\text{ClO}^-$ , гіпохлорит
4			$\text{AsO}_4^{3-}$ , ортоарсенат	$\text{SeO}_4^{2-}$ , селенат	$\text{BrO}_4^-$ , пербромат
			$(\text{AsO}_3^-)_x$ , метаарсенат	$\text{SeO}_3^{2-}$ , селеніт	$\text{BrO}_3^-$ , бромат
			$\text{AsO}_3^{3-}$ , ортоарсеніт		$\text{BrO}_2^-$ , броміт
			$(\text{AsO}_2^-)_x$ , метаарсеніт		
5				$\text{TeO}_4^{2-}$ , телурат	$\text{IO}_4^-$ , перйодат
				$\text{TeO}_3^{2-}$ , телурит	$\text{IO}_3^-$ , йодат
					$\text{IO}^-$ , гіпойодит

Систематичну назву кислоти виводять із назви аніона і починають із назви катіона, тобто “Гідроген”. У випадку складних аніонів користуються принципами номенклатури комплексних сполук. Приклади систематичних назв кислот наведені нижче:  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  – диводень триоксоселенат (водень селенат (IV));  $\text{HNO}_3$  – водень триоксонітрат (водень нітрат (V)). Оскільки Гідроген-катіон вказує на належність сполуки до кислот, систематичну назву можна будувати, використовуючи назву аніона замість прикметника та додаючи до неї іменник “кислота”, наприклад:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – кислота сульфатна (VI);  $\text{H}_6\text{TeO}_6$  – кислота гексаоксотелурна (VI), гексаоксотелурна кислота або телуратна орто.

Якщо оксигеновмісна кислота містить неметал у вищому ступені окиснення, то ступінь окиснення та число атомів Оксигену не вказують:  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  – селенатна,  $\text{HNO}_3$  – нітратна (V),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – сульфатна (VI) кислоти.

Розчинний ортосилікат кремнію  $-\text{SiO}_4^{4-}$  – в полімерній структурі добре нам відомий як метасилікат  $\text{SiO}_3^{2-}$ , який не існує у вигляді мономеру.

Він являє собою тільки фрагмент полімерної молекули із ланцюгової, чи двомірної (або шаруватої) та, на кінець, тримірної просторової структури.

Силікатні мінерали являють собою найбільш розповсюджені в земній корі речовини, які використовуються в різних практичних цілях. Разом з тим, всі вони містять в собі однакову просторову структурну одиницю –  $\text{SiO}_4^{4-}$ . У всіх без винятків силікатах кремній завжди знаходиться в центрі правильного тетраедру, утвореного зв’язаними за ним атомами Оксигену.

Більшість оксидів неметалів утворюють досить леткі сполуки. Крім того, багато з них полімеризуються у більш великі молекули. Але у всіх випадках зв’язок в цих сполуках має, головним чином, ковалентний характер, що підтверджується низькими координаційними числами, леткістю та відсутністю електропровідності у всіх фазових станах.

Формули та енергії Гіббса утворення ( $\Delta G_{\text{утв}}^0$ ) деяких оксидів наведені в табл. 6.2. Найбільш характерний оксид для даного неметалу вказаний першим у кожній колонці.

Таблиця 6.2

## Оксиди деяких неметалів, які розміщені у формі періодичної таблиці

Пе- ріод	Група					
	IA	IIIA	IVIA	VA	VIA	VIIA
1	H <sub>2</sub> O (-228,2)					
2		B <sub>2</sub> O <sub>3(кр)</sub> (-1182,9)	CO <sub>2</sub> (-410,9)  CO (-137,1)	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (114,9)  N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ; NO <sub>2</sub> (97,7); (51,2)  N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; NO; NO <sub>2</sub> (139,3); (86,5); (104,1)	O <sub>2</sub>   O <sub>3</sub> (163,0)	F <sub>2</sub> O (-4,60)
3			(SiO <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> (-855,9)	P <sub>2</sub> O <sub>5(кр)</sub> (-2728,0)  P <sub>4</sub> O <sub>6(кр)</sub> (-2034,8)	SO <sub>2</sub> (-299,9)  SO <sub>3</sub> (-370,7)	Cl <sub>2</sub> O (97,8)  Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (120,4)  Cl <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (191,9)  Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub> (398,8)
4				As <sub>2</sub> O <sub>3(кр)</sub> (-588,0)  (As <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> (-781,7)	SeO <sub>2(кр)</sub> (-131,1)  SeO <sub>3</sub> (369,5)	BrO (107,8)  (Br <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> (2,9)
5					(TeO <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> (-270,0)  (TeO <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> (-57,3)	I <sub>2</sub> O <sub>5(кр)</sub> (-27,8)

Примітка. В дужках наведені  $\Delta G_{\text{утв}}^0$ , кДж/моль, які вказують на порівняльну стійкість оксидів до розпаду на елементи. Багато оксидів нестійкі в стандартних термодинамічних умовах (значення  $\Delta G_{\text{утв}}^0$  для них позитивні). Символ (сполука)<sub>n</sub> означає полімер або макромолекулярні тверді речовини. Останні речовини мають молекулярну будову

Ступінь окиснення атомів у сполуках визначається різницею електронегативностей хімічно зв'язаних атомів. Електронегативність – являє собою узагальнену характеристику елемента, яка пов'язана не з електронами на окремих орбіталях, а із зовнішніми електронами взагалі. Під електронегативністю розуміють відносну характеристику здатності атома, який знаходиться в сполуці, притягувати електрони. Це наближена характеристика, яка належить не до основного чи збудженого стану індивідуального атома, а до деякого середньо ефективного стану. На відміну від потенціалу іонізації, електронегативність не є точно визначеною фізичною величиною, а корисною умовною характеристикою. Оксиген, за величиною електронегативності, поступається тільки Флуору, тому в оксидах всіх інших елементів електронна густина зміщена до Оксигену, а атоми, що зв'язані з ним в оксидах, мають позитивний ступінь окиснення.

Ковалентний зв'язок між різними атомами є полярним; полярність зростає з різницею електронегативностей зв'язаних між собою атомів. В результаті всі двоатомні молекули, які складаються із різних елементів, є полярними. Але наявність полярності у більш складних молекул залежить не тільки від полярності окремих зв'язків, а й від молекулярної геометрії. Обов'язкова умова для виникнення полярності полягає у тому, що центри розподілу позитивних та негативних зарядів не повинні співпадати. В

молекулі диоксида карбону : $\ddot{\text{O}} = \text{C} = \ddot{\text{O}}:$  зв'язок C = O полярний, причому на атомі Карбону знаходиться невеликий позитивний заряд, а на кожному з атомів Оксигену – такий самий негативний. Зрозуміло, що центр позитивного заряду молекули зосереджений на атомі Карбону, але й центр негативного заряду, в даному випадку, також знаходиться на атомі Карбону, оскільки обидва атоми Оксигену розташовані по два боки від Карбону на одній прямій

і на рівній відстані. Але лінійна молекула : $\ddot{\text{S}} = \text{C} = \ddot{\text{O}}:$  полярна, оскільки

зв'язки  $S = C$  і  $C = O$  мають різну довжину та різну полярність. Взагалі, якщо атоми або групи атомів, приєднані до центрального атома, ідентичні або розміщені симетрично відносно нього (утворюючи, наприклад, лінійну, плоску трикутну, тетраедричну і т.п. структури), молекула є неполярною. Молекули, в яких до центрального атома приєднані неоднакові групи або молекули з несиметричним розміщенням груп – полярні.

### **6. Контрольні питання та варіанти відповідей**

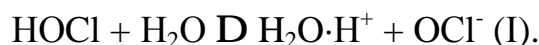
1. Чому майже всі атоми неметалів в оксидах мають позитивний ступінь окиснення?
  1. Через те, що Оксиген менш електронегативний.
  2. Через те, що електронегативність Оксигену та атомів неметалів в оксидах є рівною.
  3. Через те, що Оксиген більш електронегативний.
  4. Через те, що атомів неметалів майже в чотири рази менше, ніж металів.
2. В якому з наведених випадків при ковалентно-полярному зв'язку між неметалом та атомами Оксигену дипольний момент молекули дорівнює нулю?
  1.  $H_2O$ .
  2.  $NO$ .
  3.  $CO$ .
  4.  $CO_2$ .
3. Чому сучасні номенклатурні правила рекомендують раніше називати катіон, а потім аніон (наприклад, для  $N_2O_5$  – динітропентоксид)?
  1. Це добре звучить.
  2. Це відповідає формульному запису.
  3. У молекулі два катіони.
  4. У молекулі один аніон.
4. Чим пояснюється здатність неметалів, крім благородних газів, утворювати різноманітний клас оксидів. Наприклад, Сульфур утворює три оксиди  $SO$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$ ; хлор утворює чотири оксиди  $Cl_2O$ ,  $Cl_2O_3$ ,  $Cl_2O_5$ ,  $Cl_2O_7$ .
  1. Здатністю переходу електронів зовнішнього енергетичного рівня на вакантні орбіталі (промотування).
  2. Промотуванням  $d$ -електронів.
  3. Промотуванням  $f$ -електронів.
  4. Промотуванням електронів внутрішніх енергетичних рівнів.

## РОЗДІЛ 7. СИЛА ОКСИГЕНОВМІСНИХ КИСЛОТ НЕМЕТАЛІВ

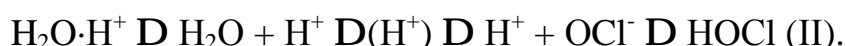
Вода при взаємодії з оксидом неметалу не тільки його гідратує, але може виступати як донор протонів, що утворюють кислоту, наприклад



У водних розчинах протони оксигеновмісних кислот, у свою чергу, можуть відщеплюватися, переходячи до молекул води



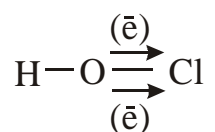
Цей перехід здійснюється в результаті конкуренції за право володіти протоном між двома акцепторами – водою та оксианіоном ( $\text{OCl}^-$ ) –



У будь-якому випадку необхідно розглядати рівновагу між водою та кислотою. Чим сильнішою є кислота, тим більше буде реакція (II) зсунута вліво.

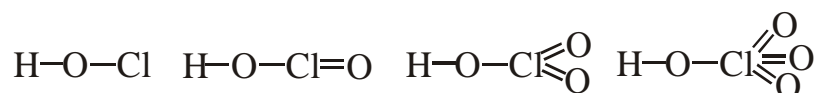
Оксигеновмісні кислоти, як добрі донори протонів, виявляють властивості сильних кислот. Кислоти, які з великими труднощами віддають протони, є слабкими кислотами.

Ступінь переходу протонів до води знаходиться у безпосередній залежності від будови оксианіона, а також від іонного потенціалу кислотоутворюючого атома (відношення заряду його іона до радіуса). Чим більшим є іонний потенціал, тим більше електрони, які зв'язують протон, зміщуються у бік кислотоутворюючого атома (в нашому випадку, до Хлору), збільшуючи полярність зв'язку Н-О



Це полегшує здатність відриву протона та обумовлює силу кислоти.

Роль дигідроксованих атомів Оксигену в молекулі кислоти полягає в додатковому відтягуванні на себе електронної густини із зв'язку Н-О. Зі збільшенням атомів кисню порівняно з числом гідроксильних груп відбувається перехід від слабких кислот до сильних. Так, в ряду:





Із збільшенням числа атомів кисню відбувається перехід від дуже слабкої хлорноватистої кислоти ( $K_{\text{HNO}_2} = 3,2 \cdot 10^{-8}$ ) до найсильнішої хлорної кислоти.

В узагальненому вигляді залежність констант дисоціації кислот від числа атомів Кисню, порівняно з числом гідроксованих груп, можна представити у табл.7.1

Таблиця 7.1

Очікувані значення дисоціації  $K$  та сили кислот в залежності від числа  $N$  атомів Кисню у порівнянні з числом гідроксованих груп

N	K	Сила кислот
0	$10^{-7} - 10^{-9}$	слабка
1	$10^{-2} - 10^3$	середня
2	$\sim 10^2$	сильна
3	дуже, дуже велика	дуже сильна

Кислоти, які містять декілька гідроксильних груп (НО-), тобто кислоти, здатні дисоціювати із утворенням декількох протонів, називаються багатоосновними. Дисоціація багатоосновних кислот здійснюється ступінчасто. Найлегше відщеплюється перший протон. Наприклад,



через те, що він відривається від нейтральної молекули.

Другий відщеплюється більш важко



через те, що він відривається від негативно зарядженого іона.

Ще важче відщеплюватися третьому протону, через те, що він відривається від двічі негативно зарядженого іона



Аналогічно можливо передбачити, що сила оксигеновмісних сильних кислот Нітрогену та Сульфуру зменшується у послідовності:



В рядах оксигеновмісних кислот елементів однієї групи періодичної системи, де центральні атоми мають однаковий ступінь окиснення,

найлегшим елементам відповідають найбільш сильні кислоти. Наприклад, в ряду



найсильнішою є хлорнувата кислота, а найслабкішою – йоднувата ( $K_{\text{HIO}_3} = 5,1 \cdot 10^{-4}$ ). Така сама залежність спостерігається і у оксигеновмісних кислот, які утворені елементами інших груп періодичної системи. Наприклад,  $\text{HNO}_3 > \text{H}_3\text{PO}_4 > \text{H}_3\text{AsO}_4$ , тут найсильнішою є нітратна кислота, а найбільш слабкою – арсенатна ( $K_{1, \text{H}_3\text{AsO}_4} = 4,8 \cdot 10^{-3}$ ). Або в ряду  $\text{H}_2\text{SO}_3 > \text{H}_2\text{SeO}_3 > \text{H}_2\text{TeO}_3$ , де константи ( $K_1$ ), відповідно, дорівнюють  $1,7 \cdot 10^{-2}$ ;  $2,7 \cdot 10^{-3}$ ;  $2,0 \cdot 10^{-3}$ .

Різницю в силі цих кислот можна пояснити зміною іонного потенціалу центрального атома в межах кожної підгрупи. При переміщенні зверху вниз уздовж будь-якої групи розмір центрального атома зростає, але його формальний іонний заряд (ступінь окиснення) лишається при цьому незмінним. Із цього випливає, що відношення заряду іона до його радіуса при переході до більш важких елементів закономірно зменшується, а це все більше утруднює розрив зв'язку Н-О у оксигеновмісних кислот, тобто їх дисоціацію.

Порівняльну силу оксигеновмісних кислот, утворених елементами одного періоду, можливо також передбачити на основі розгляду іонних потенціалів їх центральних (кислотоутворюючих) атомів за умови, що останні знаходяться в своєму вищому стані окиснення. Приклади подібних відношень наведені в табл. 7.2.

Оскільки при переході зліва направо в межах одного періоду формальний заряд гіпотетичного центрального іона зростає, а розміри іона, навпаки, зменшуються, оксигеновмісні кислоти, утворені неметалами VIIA групи, дисоціюють у водних розчинах досить легко.

Відмінність у кислотності сильних кислот неможливо встановити у водних розчинах, оскільки вода є досить ефективним акцептором протонів. Нагадаємо, що воду іноді називають “вирівнюючим” розчинником для сильних кислот.

Таблиця 7.2

Розташування оксигеновмісних кислот в міру зростання їх сили в періодах та зменшення їх сили в групах

Група Період	ІІІА	ІVА	VА	VІА	VІІА
2	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub>	-	-
3,4	-	-	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>
			H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	-
5	-	-	-	H <sub>2</sub> TeO <sub>4</sub>	H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>

Сильні кислоти, які у водних розчинах дисоціюють практично повністю, наведені в табл. 7.3.

Таблиця 7.3

Сильні водорозчинні кисневмісні кислоти неметалів

Група Період	ІІІА	ІVА	VА	VІА	VІІА
2,3	-	-	HNO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HClO <sub>4</sub>
					HClO <sub>3</sub>
4	-	-	-	H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	HBrO <sub>3</sub>
5	-	-	-	H <sub>2</sub> TeO <sub>4</sub>	H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>

Відмінності в силі оксигеновмісних кислот можливо встановити, розчиняючи їх в неводних розчинниках, таких, як концентрована сульфатна або льодяна оцтова кислоти. Такі розчинники є значно менш ефективними акцепторами протонів у порівнянні з водою і завдяки цьому дозволяють оцінити ступінь дисоціації сильних кислот за різницею електропровідності їх розчинів. Наприклад, виміри електропровідності розчинів деяких кислот із числа вказаних у табл. 7.3 в льодяній оцтовій кислоті показують, що їх кислотність зростає в ряду



Підкреслимо, що в даному випадку відносна кислотність оксигеновмісних кислот у цілому коригується з іонним потенціалом предбачаємого кислотоутворюючого аніона.

Ступінь дисоціації слабких кислот зазвичай піддається вимірюванню набагато легше. Про кислотність слабких оксигеновмісних кислот можливо судити по їх константах іонізації у водних розчинах; подібні дані наведені в табл.7.4

Таблиця 7.4

Константи іонізації деяких оксигеновмісних кислот

Кислота	$K_1$	$K_2$	$K_3$
HClO	$3,0 \cdot 10^{-8}$		
HBrO	$2,0 \cdot 10^{-9}$		
HIO	$1,0 \cdot 10^{-11}$		
HClO <sub>2</sub>	$1,0 \cdot 10^{-2}$		
H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub>	$5,0 \cdot 10^{-4}$		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	$\infty$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	
H <sub>2</sub> SeO <sub>4</sub>	$\infty$	$1,0 \cdot 10^2$	
H <sub>6</sub> TeO <sub>6</sub>	$6,0 \cdot 10^{-7}$		
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-7}$	
H <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	$2,7 \cdot 10^{-3}$		
H <sub>2</sub> TeO <sub>3</sub>	$2,0 \cdot 10^{-3}$		
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
H <sub>3</sub> AsO <sub>4</sub>	$4,8 \cdot 10^{-3}$		
HNO <sub>2</sub>	$4,5 \cdot 10^{-4}$		
H <sub>3</sub> PO <sub>3</sub>	$1,6 \cdot 10^{-2}$		
H <sub>3</sub> AsO <sub>3</sub>	$6,0 \cdot 10^{-10}$		
H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	$4,4 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-11}$	
H <sub>4</sub> SiO <sub>4</sub>	$1,0 \cdot 10^{-10}$		
H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	$5,8 \cdot 10^{-10}$		

Тут також можливо прослідити закономірний зв'язок між іонним потенціалом центрального іона, що передбачається, та силою кислоти.

Наприклад, константи іонізації кислот  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  показують, що сила цих кислот різко зростає по мірі збільшення потенціалу іона кислотоутворюючого неметалу. Відповідно, константа дисоціації набуває значення порядку  $10^{-10}$ ,  $10^{-7}$  і  $10^{-2}$ . Залежність сили кислоти від величини іонного потенціалу кислотоутворюючого іона неметалу можливо прослідити також на прикладі  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$  та  $\text{H}_2\text{TeO}_3$ .

Для кислот, здатних відщеплювати більше одного протона, в табл. 7.4 наведені значення послідовних констант іонізації для випадків, коли такі значення відомі.

Послідовні константи іонізації для кожної кислоти відрізняються приблизно в  $10^5$  разів, що узгоджується із зростанням негативного заряду іона, який залишається після відриву протона від початкової речовини, так що повинно бути ясно, що важкість відриву розчинником наступного протона при збільшенні негативного заряду аніона зростає.

Для грубої оцінки кислотності, яка дозволяє проводити відмінності між слабкими та сильними оксигеновмісними кислотами, можливо користуватися емпіричним правилом, яке базується на застосуванні до відповідних оксианіонів принципу електронейтральності. Зазначено, що оксианіони, в яких на кожний атом Оксигену припадає іонний заряд менший 0,5, утворюють сильні кислоти; оксианіони, в яких на кожний атом Оксигену припадає заряд більший, ніж 0,5, утворюють слабкі кислоти. Якщо ж на атом Оксигену в оксианіоні приходить заряд, що дорівнює 0,5, то утворені цим оксианіоном кислоти можуть бути як слабкими, так і сильними. Наприклад, у всіх оксианіонах  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$  і  $\text{ClO}^-$  іонний заряд на атомі Оксигену перевищує 0,5 (табл.7.5), і всі вони дають слабкі кислоти; в той же час у оксианіонів  $\text{NO}_3^-$ ;  $\text{ClO}_4^-$  іонний заряд на атомі Оксигену менший 0,5, і їм відповідають сильні кислоти.

Таблиця 7.5

Іонні заряди, які припадають на кожний атом Оксигену

Іони	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{SO}_3^{2-}$	$\text{ClO}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{ClO}_4^-$
Заряд іона	2	3	2	1	1	1
Кількість атомів О в аніоні	3	4	3	1	3	4
Іонний заряд, який припадає на кожний атом О	~0,6	~0,7	~0,6	1	~0,3	~0,2

Вказане правило неможливо застосувати до метаоксианіонів, які у водних розчинах, де існують виміри сили кислоти, переходять в ортоформу. Так, метафосфатний іон ( $\text{PO}_3^-$ ), в якому на долю кожного атома Оксигену припадає заряд 0,3, згідно з розглянутим правилом, повинен утворювати сильну кислоту. Але у водному розчині він перетворюється на ортофосфатний іон  $\text{PO}_4^{3-}$ .  $(\text{HPO}_3)_x + x\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons x\text{H}_3\text{PO}_4$  (із зарядами на атомах Оксигену 0,7), якому відповідає слабка кислота.

Взагалі кажучи, ортооксианіони – найбільш стійкі форми серед усіх оксианіонів, зрозуміло, у тих випадках, коли вони дійсно утворюються.

Існує ще одне правило передбачення порівняльної сили оксигеновмісних кислот, яке базується на врахуванні відношення ступеня окиснення центрального атома до числа зв'язаних з ним атомів Оксигену: чим більшим є це відношення, тим сильнішою є відповідна кислота. В молекулі  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  (яку можливо представити і формулою  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ), центральний атом Силіцію зв'язаний чотирма атомами Оксигену і тому має ступінь окиснення +4, так що в цьому випадку вказане відношення дорівнює  $4/4 = 1$ .

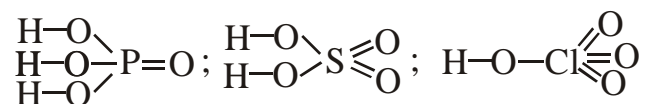
В табл. 7.6 наведені приклади застосування цього правила до передбачення порівняльної сили деяких кислот. Тут як оцінку сили кислот наведено значення ступеня іонізації  $\alpha$  (в 1н. розчині).

Ступінь іонізації  $\alpha$  деяких кислот

Кислота	Ступінь окиснення центрального атома (n)	Число атомів Оксигену, зв'язаних з центральним атомом (m)	Відношення n/m	Ступінь іонізації $\alpha$
$\text{H}_3\text{BO}_3$	3	3	$1/1 = 1,00$	0,0001
$\text{H}_3\text{PO}_4$	5	4	$5/4 = 1,25$	0,17
$\text{H}_2\text{SO}_4$	6	4	$6/4 = 1,50$	0,51
$\text{HNO}_3$	5	3	$5/3 = 1,67$	0,82
$\text{HClO}_4$	7	4	$7/4 = 1,75$	0,88

Таким чином, в ряду розглянутих оксигеновмісних кислот у атомів Оксигену залишається все менше можливостей для утворення зв'язку з протонами. Дане правило застосовується до більшості оксигеновмісних кислот, в тому числі, і до кислот, які мають збіжні структури, але воно діє тільки для водних розчинів кислот.

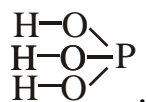
В той же час можливо відмітити, що число гідроксильних груп в молекулі мало або зовсім не впливає на відносну кислотність.



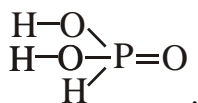
Тому можливо зробити висновок, що визначальне значення для сили оксигеновмісної кислоти має число атомів Кисню у порівнянні з числом гідроксильних груп.

В табл. 7.4 можливо помітити одну важливу аномалію: всупереч очікуванням, ортофосфітна кислота  $\text{H}_3\text{PO}_3$  виявляється сильнішою за ортофосфатну кислоту  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Так, кислота  $\text{H}_3\text{PO}_3$  повинна була б мати  $K_1 \approx 10^{-8}$ , якщо її структура відповідає

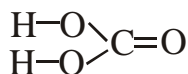


$K_1$  приблизно дорівнює  $10^{-2}$ , і це означає, що з фосфором повинні бути зв'язані тільки дві групи  $\text{OH}$ , а  $n=1$ . Це дійсно так, тому що  $\text{H}_3\text{PO}_3$  має структуру, не схожу з іншими оксигеновмісними кислотами, оскільки в ній один атом Гідрогену безпосередньо зв'язаний з центральним атомом (Фосфором)



Ця відмінність і пояснює аномальні властивості ортофосфітної кислоти  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .

Відхилення спостерігається і для карбонатної кислоти, але причина цього є іншою. Можливо очікувати для



величину  $K_1 \approx 10^{-2}$ , а вимірне значення становить тільки  $\sim 10^{-7}$ . Причина в тому, що більша частина  $\text{CO}_2$  присутня в розчині як вільний гідратований оксианіон –  $\text{CO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Якщо внести відповідне виправлення, то істинна константа іонізації буде  $10^{-3,6}$ , що близько до очікуваного значення.

Існує визначене число рідин, які є в  $10^6$ - $10^{10}$  разів більш сильними кислотами, ніж їх концентровані водні розчини. Такі сильні кислоти називають понадкислотами (наприклад,  $\text{HNO}_3$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). В останні роки було встановлено, що в цих середовищах протікають процеси, які складають нову область хімії. Понадкислі системи не можуть містити воду, тому що кислотність будь-якої водної системи обмежується тим фактом, що самою сильною кислотою, яка може існувати в присутності води, є іон  $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{H}^+$  ( $\text{H}_3\text{O}^+$ ). Протон будь-якої більш сильної кислоти просто з'єднується з молекулою води і утворює іон  $\text{H}_3\text{O}^+$ .

Для вимірювання понадкислотності введена шкала  $\text{H}_0$ , ширша, ніж нормальна рН-шкала. Грубо кажучи, її можливо розглядати як шкалу рН, розширену в область, нижче рН=0, тобто в область дуже від'ємних значень.



Першою понадкислотною системою, дослідженою кількісно, були дуже концентровані розчини  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Чиста  $\text{H}_2\text{SO}_4$  за цією шкалою має значення  $\text{H}_0 = -12$ , тобто вона в  $10^{12}$  разів більш кисла, ніж 1М водний розчин  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Додаванням  $\text{SO}_3$ , що приводить до утворення олеуму, можливо досягти значення  $\text{H}_0$ , близького до -15.

### 7. Контрольні питання та варіанти відповідей

1. Не удаючись до значень констант дисоціації, вкажіть, в якій відповіді наведено оксигеновмісні кислоти, розміщені за силою в спадаючий ряд.

1.  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ .
2.  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}$ .
3.  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}$ .
4.  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_4$ .

2. Приготовано водні розчини гіпохлоритної, гіпобромітної та гіпойодноватої кислот. За рахунок неоднакових концентрацій для всіх розчинів значення рН є однаковим. Без розрахунків вкажіть, в якому ряду розташовані кислоти по мірі зменшення їх мольних концентрацій.

- |   |   |
|---|---|
| 1. $\text{HClO}$ , $\text{HBrO}$ , $\text{HIO}$ . | 2. $\text{HBrO}$ , $\text{HIO}$ , $\text{HClO}$ . |
| 3. $\text{HIO}$ , $\text{HBrO}$ , $\text{HClO}$ . | 4. $\text{HClO}$ , $\text{HIO}$ , $\text{HBrO}$ . |

3. Не зважаючи на те, що бромітна кислота ( $\text{HBrO}_2$ ) до цих пір не одержана, деякі властивості її можливо передбачити, беручи за основу періодичні закономірності. Передбачте таким чином, якого порядку повинна бути величина константи іонізації цієї кислоти.

- |                   |                |                |                |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|
| 1. $K = \infty$ . | 2. $10^{-3}$ . | 3. $10^{-2}$ . | 4. $10^{-1}$ . |
|-------------------|----------------|----------------|----------------|

4. На основі розгляду іонного заряду, який припадає на кожний атом Оксигену в оксианіонах перелічених нижче кислот, зробіть висновок – яка з них є сильною кислотою.

- |                    |                    |                               |                   |
|--------------------|--------------------|-------------------------------|-------------------|
| 1. $\text{HBrO}$ . | 2. $\text{HClO}$ . | 3. $\text{H}_2\text{SeO}_4$ . | 4. $\text{HIO}$ . |
|--------------------|--------------------|-------------------------------|-------------------|

## РОЗДІЛ 8. ОКИСНО-ВІДНОВНА ЗДАТНІСТЬ ОКСИАНІОНІВ ТА ОКСИГЕНОВМІСНИХ КИСЛОТ НЕМЕТАЛІВ

Оксигеновмісні кислоти та оксианіони неметалів є найбільш важливими окисниками. Їх високі позитивні окисно-відновні потенціали вказують на велику схильність до відновлення.

Порівняльним критерієм окисно-відновних здатностей сполук є величини стандартних потенціалів. У додатку 2 наведені значення величин потенціалів деяких систем, які зустрічаються найбільш часто.

Ступені окиснення неметалів в оксианіонах та оксигеновмісних кислотах (за виключенням Флуору) завжди є позитивними, оскільки електронегативність Оксигену є найбільшою після Флуору. Вищі ступені окиснення неметалів проявляються в їх сполуках з Оксигеном. Вищі, як і нижчі, ступені окиснення неметалів мають періодичну залежність від порядкового (атомного) номера елемента. Сполуки, до складу яких входять атоми неметалу з проміжним ступенем окиснення, здатні проявляти як відновні, так і окисні властивості. Як правило, одна з цих властивостей є більш характерною і переважаючою.

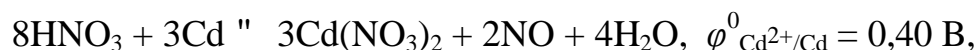
Окисно-відновні властивості неметалів залежать від багатьох факторів, найважливішими з яких є: положення неметалу в періодичній системі, його ступінь окиснення в сполуці та характер властивостей, які проявляються іншими учасниками процесу. На жаль, між значенням окисно-відновного потенціалу і станом окислення центрального атома або іншими його періодичними властивостями не вдається встановити такого ж закономірного зв'язку та здійснити надійні передбачення, як це можливо у відношенні сили оксигеновмісних кислот.

Сильні окисні здатності мають оксикислоти галогенів, Селену, Сульфур, Нітрогену.

Концентрована нітратна кислота, окислюючи малоактивні метали (Ag, Cu, Pb), відновлюється до  $\text{NO}_2$  –

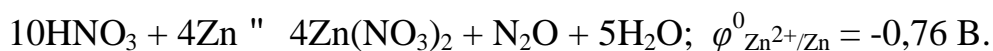


Розбавлена нітратна кислота, окислюючи ці метали, відновлюється до  $\text{NO}$  –



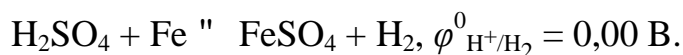
реагуючи з дуже активними металами, вона відновлюється до  $\text{NH}_4^+$

$10\text{HNO}_3 + 4\text{Mg} \rightarrow 4\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\varphi^0_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,37 \text{ В}$ ,  
а із менш активними металами (Al, Zn) – до  $\text{N}_2\text{O}$

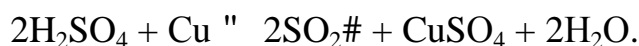


Чим вищою є концентрація  $\text{HNO}_3$ , тим менш глибоко вона відновлюється, як правило, до  $\text{NO}_2$ .

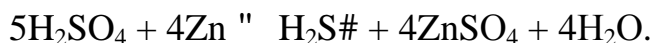
Розбавлена сульфатна кислота діє як окисник за рахунок іонів Гідрогену  $\text{H}^+$



Концентрована  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , за рахунок  $\overset{+6}{\text{S}}$ , є значно більш енергійним окисником, при нагріванні вона реагує з Карбоном і навіть з такими неактивними металами, як Cu, Hg, Ag. Наприклад:



У більшості випадків відновлення кислоти відбувається до  $\overset{+4}{\text{S}}$ , але активні метали (Zn, Mg та інші) відновлюють її до  $\overset{-2}{\text{S}}$



Селенатна кислота – ще більш сильний окисник. Концентрована кислота окислює  $\text{HCl}$  до  $\text{Cl}_2$



та може розчиняти не тільки срібло, але й золото



Телуратна кислота  $\text{H}_2\text{TeO}_4$  як окисник займає проміжне положення між сульфатною та селенатною кислотами.

Подібні реакції зазвичай проводять у кислому середовищі, де потенціал відновлення оксианіона є набагато більшим. Чим обумовлена ця залежність? Розглянемо приклад типової напівреакції відновлення нітратнокислового оксианіона  $\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $\varphi^0 = 0,96 \text{ В}$ .

У процесі відновлення відбувається відрив атомів Оксигену від Нітрогену. Наявність іонів Гідрогену сприяє протіканню цього процесу, оскільки із частиною атомів Оксигену оксианіона він утворює досить стійку

сполуку – воду. В нейтральному середовищі, де однією із вихідних речовин є вода, цей стимул відсутній



Потенціал попередньої напівреакції зв'язаний з концентраціями реагентів та продуктів рівнянням Нернста

$$j = j^0 + \frac{0,059}{3} \lg \frac{[\text{NO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]^4}{[\text{NO}]}$$

При одномолярних концентраціях усіх реагентів потенціал цієї напівреакції набуває стандартного значення  $\varphi^0 = 0,96\text{В}$ , тому що  $\lg 1$  дорівнює нулю. Якщо концентрації  $\text{NO}_3^-$  та  $\text{NO}$  дотримувати одномолярними, а концентрацію  $\text{H}^+$  змінювати, наведене рівняння набуває такого вигляду

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0,059}{3} \lg [\text{H}^+]^4 = 0,96 + \frac{0,059}{3} \cdot 4 \cdot \lg 10^{-1} = 0,96 + \frac{0,059}{3} \cdot 4 \cdot 0 = 0,96\text{В}$$

Таким чином, при  $\text{pH}=0$  ( $[\text{H}^+] = 1$  моль/л),  $\varphi^0 = 0,96\text{В}$ , але при  $\text{pH} = 7$  ( $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-7}$  моль/л)

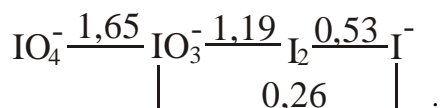
$$\varphi = 0,96 + \frac{0,059}{3} \cdot 4 \cdot \lg 10^{-7} = 0,96 + \frac{0,059}{3} \cdot 4 \cdot (-7) = 0,41\text{В.}$$

Як впливає з цих розрахунків, зі зменшенням кислотності розчину (від  $10^{-1}$  до  $10^{-7}$  моль/л) більш як в два рази зменшується значення  $\varphi$ , і, відповідно, зменшується окислювальна здатність нітратного аніона.

До цього часу ми описували окисно-відновні реакції неметалів та їх сполук тільки за допомогою їх стехіометричних рівнянь. Звернімося тепер до обговорення ступеня закінченості хімічних реакцій подібного типу. В таблицях стандартних окисно-відновних потенціалів по суті вказана здатність різних хімічних елементів до відновлення, яка визначається величиною їх електрохімічних потенціалів.

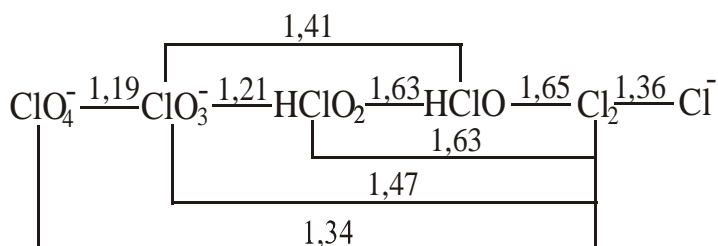
Зупинимося на досить розповсюдженому випадку, коли оксигеновмісна кислота або аніон мають декілька послідовних продуктів відновлення або окиснення відповідно. В подібних випадках виникає питання, на якій стадії зупиниться окисно-відновний процес. При узагальненні даних про стандартні

потенціали різних переходів для одного елемента вигідно користуватися діаграмами Латимера. Наприклад, спрощену схему для характерних переходів Йоду в кислому розчині записують у ряд відновлення різних форм цих напівреакцій за зменшенням ступеня окиснення, а потім зв'язують їх у напрямку відновлення, вказуючи відповідні  $\varphi^0$ .

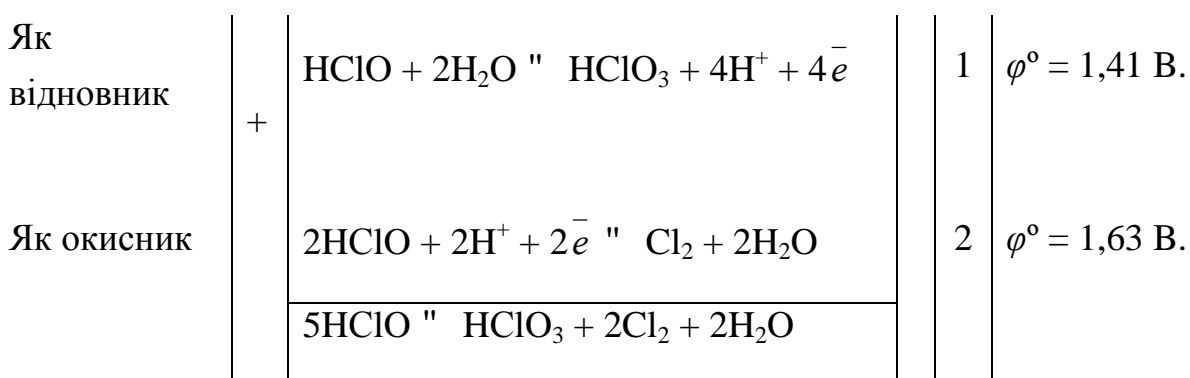


Якщо ми збираємося просуватися справа наліво, то пряме порівняння потенціалів показує, що  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ( $\varphi^0_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}} = 1,33 \text{ В}$ ) може окислити  $\text{I}^-$  до  $\text{IO}_3^-$ , але не до  $\text{IO}_4^-$ , а  $\text{Br}_2$  ( $\varphi^0_{\text{Br}_2/\text{Br}^-} = 1,07 \text{ В}$ ) – тільки до  $\text{I}_2$ .

Зміну ступеня окиснення більш складних систем розглянемо на прикладі найбільш важливої системи  $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ . У спрощеному варіанті схема окисно-відновних потенціалів для цієї системи в стандартному кислому розчині ( $\text{pH}=0$ ) виглядає таким чином:

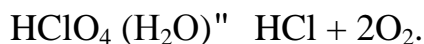
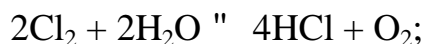


Із цієї схеми випливає, що з позицій термодинаміки з  $\text{HClO}$ ,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{HClO}_3$  повинні протікати диспропорційні перетворення. Наприклад:



З цієї схеми електрорушійна сила цього перетворення  $\Delta\varphi^0 = 1,63 - 1,41 = 0,22\text{В}$ .

З цієї схеми, крім того, випливає, що, оскільки значення майже всіх потенціалів є більш позитивними, ніж потенціал відновлення Оксигену ( $\varphi^0 = 1,23\text{В}$ ), кожний із учасників повинен окислювати воду. Так,

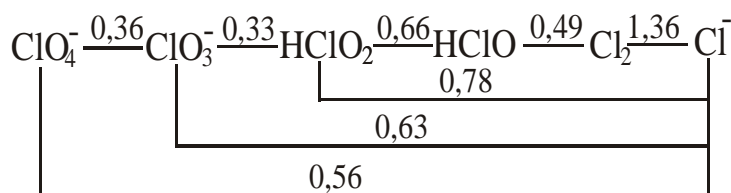


Таким чином, сумарною реакцією взаємодії Хлору із водою в кислому розчині з урахуванням всіх процесів диспропорціонування повинна бути реакція:

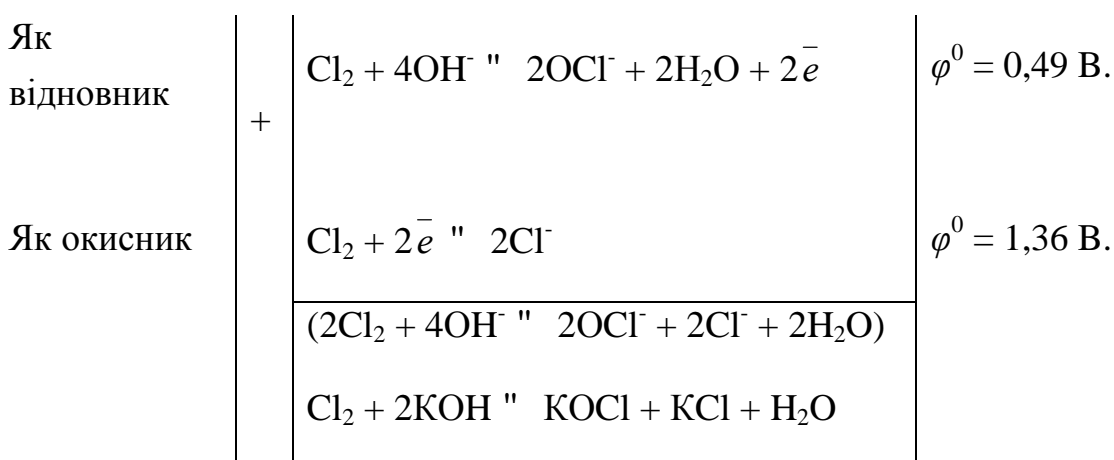


і термодинамічно стійким виявляється тільки іон  $\text{Cl}^-$ .

В лужному розчині (рН=14) потенціали напівреакцій, які включають в себе оксианіони Хлору, стають менш позитивними, тоді як  $\varphi^0$  переходу  $\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}^-$  зберігається незмінною:

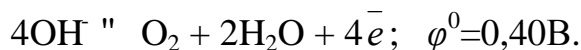


З цієї схеми випливає, що в лужному розчині не тільки оксохлоратні аніони, але й сам Хлор повинен диспропорціонувати.

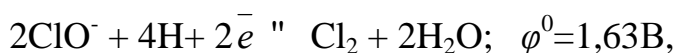


Електрорушійна сила цього перетворення  $\Delta\varphi^0 = 1,36 - 0,49 = 0,87\text{В}$ .

Якщо в кислому середовищі  $\text{Cl}_2$  повинен окиснювати  $\text{H}_2\text{O}$ , тому що потенціал відновлення  $\text{H}_2\text{O}$  менший ( $\varphi^0 = 1,23 \text{ В}$ ), то в лужному середовищі він (та оксихлоратні аніони) повинен окиснювати гідроксид, потенціал відновлення якого є ще меншим:



Підкреслимо, що в кислому середовищі потенціал відновлення



а в лужному



Із цього випливає, що в нейтральному розчині  $\varphi^0 = 1,06\text{В}$ , що також менше, ніж потенціал  $\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^- \quad \varphi^0 = 1,36\text{В}$ .

Таким чином,  $\text{Cl}_2$  може диспропорціонувати як у лужних, так і в нейтральних розчинах.

Додаткові знання про окисно-відновні процеси неметалів можливо одержати при їх розгляданні з позицій кінетики. При цьому необхідно враховувати, що в міру збільшення симетрії аніонів та ступеня окиснення Хлору в ряду  $\text{ClO}^- \rightarrow \text{ClO}_4^-$  реакційна здатність аніонів падає. Невеликий за розмірами, дуже симетричний тетраедричний аніон  $\text{ClO}_4^-$ , в якому зайвий електрон рівномірно делокалізований по всіх чотирьох Оксигенах, є кінетично досить інертним. Він дуже погано обмінюється своїм Оксигеном із молекулами води, зовсім не гідролізується, практично не виявляє донорських властивостей і не виступає у ролі ліганду в комплексах. Розбавлена хлоратна (VII) кислота ( $\text{HClO}_4$ ) практично не виявляє окисних властивостей.

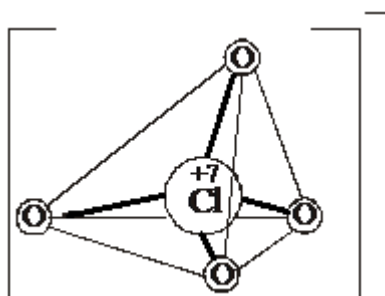


Рис. 8.1 Геометрія аніона  $\text{ClO}_4^-$

Вказана на схемі послідовність зміни реакційної здатності приводить до того, що реакція Хлору з водою або з лугом із утворенням аніона  $\text{ClO}^-$  протікає швидко, але подальше диспропорціонування  $\text{ClO}^-$  при кімнатній температурі не йде. Зростання температури збільшує швидкість реакції, і в гарячих розчинах гіпохлоритний аніон ( $\text{ClO}^-$ ) досить швидко переходить у хлоритний ( $\text{ClO}_2^-$ ), який, в свою чергу, переходить у хлоратний

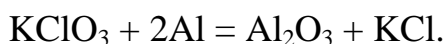


але перхлоратний аніон ( $\text{ClO}_4^-$ ) і при цих температурах не утворюється. Його можливо одержати, якщо нагрівати хлорати вище температури плавлення ( $t_{\text{пл. KClO}_3} = 370^\circ\text{C}$ )



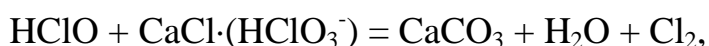
Таким чином, реальні взаємодії в системі  $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$  є сукупністю термодинамічних та кінетичних факторів.

Солі оксигеновмісних кислот галогенів більш стійкі, ніж самі кислоти, але при підвищених температурах вони є сильними окисниками. Так, наприклад, суміші  $\text{KClO}_3$  з вуглецем, сіркою, фосфором, алюмінієм або органічними речовинами згоряють із яскравим спалахом при підпалюванні або вибухають при ударі:



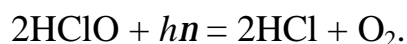
Хлорат калію використовують в сірниковій промисловості – головка сірника містить  $\text{KClO}_3$  та будь-який відновник (горючу речовину) – як правило, сірка або сульфіти.  $\text{KClO}_3$ , як і  $\text{KClO}_4$ , разом з металами ( $\text{Mg}$ ,  $\text{Al}$ ) є неодмінною складовою частиною твердопаливних прискорювачів для ракет, а також бенгальських вогнів та інших піротехнічних пристроїв.

Широко виробляється та застосовується речовина, яка утворює гіпохлоритну кислоту ( $\text{HClO}$ ), це змішана сіль хлорид-гіпохлорит Кальцію ( $\text{CaClOCl}$  – білильне вапно). Його застосування базується на тому, що вже у слабокислих розчинах, які одержують при дії атмосферного  $\text{CO}_2$ , виділяється гіпохлоритна кислота:  $\text{CaClOCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{HClO} + \text{CaCl} \cdot (\text{HClO}_3^-)$ , яка потім реагує з хлорид-іоном:



або розкладається під дією світла:



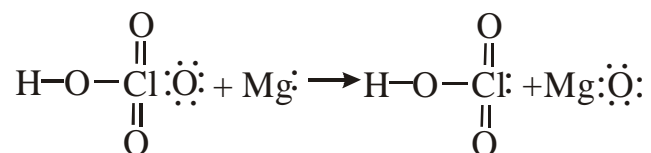


В будь-якому випадку в системі проявляється незвичайно сильний окисник – сама кислота, вільний Хлор або атомарний (в момент виділення) Оксиген.

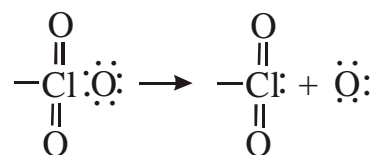
Білильне вапно (іноді його називають хлорним вапном) широко застосовується для відбілювання тканини, волокон, паперу, для знезараження стічних вод, для дезинфекції і т.п.

Поведінка кисневмісних кислот Броду та їх іонів якісно така сама, як і у кисневмісних кислот Хлору. Різниця в системах  $\text{Br}_2\text{-H}_2\text{O}$  і  $\text{I}_2\text{-H}_2\text{O}$ , у порівнянні з  $\text{Cl}_2\text{-H}_2\text{O}$ , пов'язана із зростанням розмірів іонів  $\text{BrO}^-$ ,  $\text{BrO}_2^-$ ,  $\text{IO}^-$  та  $\text{IO}_2^-$ , що в цьому ряду збільшує швидкість диспропорціонування.

Як вже підкреслювалося, зробити надійні передбачення про закономірний зв'язок між станом окиснення кислотоутворюючого неметалу в оксигеновмісній кислоті та потенціалом відновлення кислоти не вдається. В результаті відновлення кислоти відбувається відрив від неметалу одного або декількох атомів Оксигену



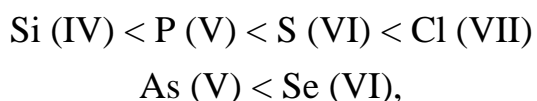
що призводить до зменшення ступеня окиснення центрального атома Хлору. Механізм подібних реакцій нерідко досить складний та залежить від конкретної природи оксикислоти. Розрив одного з ковалентних зв'язків



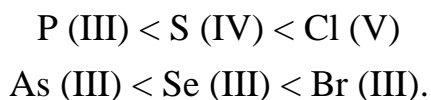
супроводжується зберіганням пари електронів на атомі Хлору. Потенціал відновлення подібних пар визначається електронегативністю Хлору та міцністю зв'язку  $\text{Cl-O}$ , який в свою чергу залежить від розмірів атома  $\text{Cl}$ , форми та полярності молекули, а також ступеня окиснення атома  $\text{Cl}$ . Необхідно мати на увазі обставину, що мова йде про електронегативності атома, який входить до складу молекули, а не знаходиться у вільному стані. По мірі зростання ступеня окиснення атома  $\text{Cl}$  його електронегативність повинна збільшуватися через те, що при цьому зростає позитивний заряд та

зменшується розмір позитивного атома. Тому електронегативність атома Cl змінюється приблизно таким же чином, як і іонний потенціал гіпотетичного центрального іона.

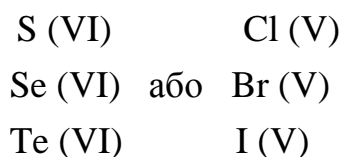
Розглянемо ряд оксикислот, які утворюються неметалами одного періоду та мають однакову тетраедричну будову аніона типу  $\text{ClO}_4^-$ . Важливою характеристикою відповідних оксикислот, яка справляє основний вплив на їх властивості, є електронегативність та розмір центрального атома. Експериментальні дані про потенціал відновлення таких оксикислот дозволяють скласти наступні ряди:



де вказаний тільки кислотоутворюючий неметал, який відіграє роль центрального атома в оксианіоні типу  $\text{ClO}_4^{n-}$ . Пояснення наведених рядів, як і при розгляданні сили кислот, може базуватися на врахуванні електронегативності центрального атома. Аналогічне підвищення потенціалу відновлення по мірі зростання електронегативності кислотоутворюючого неметалу спостерігається і для інших рядів оксикислот, які утворюються елементами одного періоду:

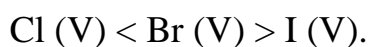


На закономірності в зміні потенціалу відновлення оксикислоти протилежно впливають два різних фактори. В рядах оксикислот з однаковим ступенем окиснення кислотоутворюючого атома, як, наприклад, в ряду–

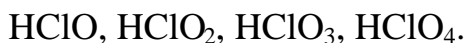


електронегативність є максимальною для першого ряду груп. Враховуючи цю обставину, можливо зробити висновок, що перший член кожного вказаного ряду повинен мати найбільший потенціал відновлення, але необхідно також мати на увазі, що при зростанні розміру атома міцність зв'язку з Оксигеном зменшується, і цей фактор обумовлює підвищення потенціалу відновлення по мірі наближення до низу ряду. Вплив обох цих факторів приводить до того, що передбачення зміни потенціалу відновлення оксикислоти в подібних рядах стає неможливим. Так, наприклад,

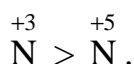
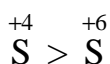
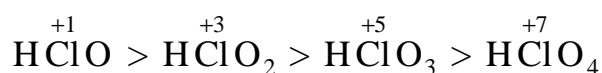
експериментальні дані показують, що потенціали відновлення оксикислот для елементів однієї групи залежать від природи центрального атома таким чином



Зупинимося на порівнянні потенціалів окиснення-відновлення в рядах оксигеновмісних кислот, які утворюються одним і тим же неметалом, наприклад,



В подібних рядах по мірі зростання ступеня окиснення кислотоутворюючого атома відбувається збільшення його електронегативності (або збільшення іонного потенціалу гіпотетичного центрального іона) і, водночас, зменшення центрального іона. Експериментальні дані показують, що в таких рядах окисно-відновний потенціал оксикислот неметалів завжди приймає найбільше значення для кислоти із мінімальним значенням ступеня окиснення неметалу. Для прикладу наведемо ряди, в яких для сполук з початку ряду окисно-відновний потенціал є найбільшим



На відносну величину окисно-відновних потенціалів оксикислот в таких рядах, в залежності від конкретного механізму відновлення, можуть впливати і інші фактори, як, наприклад, форма і полярність молекул та іонів.

### ***8. Контрольні питання та варіанти відповідей***

1. За рахунок чого концентрована сірчана кислота є більш сильним окисником, ніж розбавлена?

1. За рахунок  $H^+$ .

2. За рахунок  $SO_2$ .

3. За рахунок  $S^{+4}$ .

4. За рахунок  $S^{+6}$ .

2. Чим можливо відновити  $HNO_3$  до  $NH_4^+$ ?

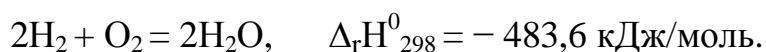
1. Пасивним металом;
  2. Гідрогеном;
  3. Активним металом;
  4. Оксигеном.
3. Чому потенціали відновлення оксигеновмісних кислот в кислих розчинах мають більше значення, ніж в нейтральних або лужних?
1. За рахунок великої концентрації іонів  $\text{OH}^-$ .
  2. За рахунок меншої дисоціації молекул кислоти.
  3. За рахунок меншої концентрації іонів  $\text{H}^+$ .
  4. За рахунок великої концентрації іонів  $\text{H}^+$ , утворення молекул  $\text{H}_2\text{O}$ .
4. Чим можливо пояснити невелику окиснювальну здатність хлорної кислоти?
1. Високою симетричністю та невеликими розмірами іона  $\text{ClO}_4^-$ .
  2. Великим ступенем окиснення хлору.
  3. Силою кислоти.
  4. Наявністю чотирьох атомів Оксигену в  $\text{HClO}_4$ .

## РОЗДІЛ 9. ДЕЯКІ ВІДОМОСТІ І ЗАСТОСУВАННЯ НЕМЕТАЛІВ

Неметали відіграють важливу роль у житті людини. Усі основні життєві процеси пов'язані з Оксигеном, Гідрогеном та іншими неметалами. Оксиген та Силіцій – найрозповсюджені елементи земної кори. Нітроген, Оксиген, Сульфур, Хлор, Фосфор та Флуор у великих масштабах використовуються у світовій промисловості.

**Водень** у великій кількості застосовують у хімічній промисловості (синтез  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  та інших речовин), у харчовій промисловості (виробництво маргарину), в металургії для одержання заліза прямим відновленням залізної руди. Водень має найбільшу теплотворну здатність з усіх відомих палив. Рідкий водень використовують в ракетній техніці. Атомарний Гідроген застосовують при обробці тугоплавких металів, в атомно-водневих пальниках. Ізотоп Гідрогену – дейтерій ( ${}^2_1\text{H}$ ) широко використовують в наукових дослідженнях. Важка вода, яка складається із атомів дейтерію та кисню, є досить ефективним сповільнювачем нейтронів в ядерних реакторах. Використання Гідрогену є досить перспективною справою. Гідроген може служити універсальним джерелом енергії, яку

одержують як при безпосередньому його спалюванні, так і в паливних елементах.



Підраховано, що енергетичні затрати на перекачування водню по трубопроводу є меншими, ніж втрати енергії в лініях електропередачі. При згорянні водню утворюється тільки вода і атмосфера залишається чистою. Водень із великим успіхом можливо використовувати як паливо для автотранспорту та в авіації.

Однією із основних перешкод для застосування водню як універсального чистого палива є відсутність ефективних засобів його акумулювання. В наш час ні один із існуючих засобів зберігання водню чи під високим тиском, чи в адсорбованому стані при знижених температурах, або в рідкому стані, у вигляді гідридів металів, не задовольняють вимогам до акумуляторів водню. Такі вимоги були сформульовані департаментом енергетики США: у випадку мобільних систем зберігання, вміст водню по масі повинен бути не менше 6,5%, а по об'єму – не менше 63кг/м<sup>3</sup>. В останні роки для використання в якості водень-акумулюючих матриць покладають великі надії на нову модифікацію Карбону – фулерени та його похідні: вуглецеві нановолокна та нанотрубки. Завдяки компактному та безпечному зберігання водню у фулереноподібних матеріалах, стає економічно обумовленим та реальним перехід людства від ери використання сонячної енергії, яка накопичувалася мільйони років у вигляді копалин палива, до ери сонячно-водневого майбутнього: безпосереднього перетворення сонячної енергії та застосування водню як екологічно чистого палива та енергоносія.

**Бор** застосовують як додаток до сплавів, який збільшує їх жароміцність та зносостійкість; бор вводять також у поверхневі шари виробів (борирують). Борвмісну сталь застосовують для захисту від нейтронів і в регулюючих пристроях атомних реакторів. Борати входять до складу багатьох міючих засобів. В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> – необхідна складова частина ряду емалей та глазурей, а також термостійких ізоляторів, а алмазоподібний BN широко застосовують як дуже твердий матеріал в бурових роботах та при обробці металів. Бориди Ti, Cr, V, Zr, Mo, температура плавлення яких 2100-3250°C, застосовують для виготовлення високовогнетривких деталей.

**Карбон** та його сполуки – це кам'яне вугілля, нафта та природний газ, які використовують як паливо. В Україні здобувають сотні мільйони тонн цих природних речовин. Крім того, на продуктах їх переробки в значній мірі базується технологія органічних та неорганічних речовин. Мільйони тонн коксу щорічно необхідні для металургії. Карбон входить до складу багатьох металевих сплавів, найбільш важливою з яких є чавун і сталь. Чавун – крихкий метал, що заумовлено великим вмістом у ньому вуглецю (4-5%). На відміну від чавуну, сталь пластична, твердість її залежить від вмісту вуглецю: м'яка сталь містить до 0,3% С, а тверда від 0,3 до 1,7% С. Під час кристалізації залізних сплавів спочатку утворюється аустеніт, в якому вуглець утримується у розчині. Внаслідок швидкого охолодження, аустеніт перетворюється на ферит, в якому вуглець не розчиняється. Вуглець виділяється у вигляді карбиду заліза  $Fe_3C$ :



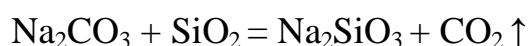
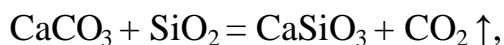
який забезпечує твердість сталі.

Велике застосування мають углеграфітні матеріали. Графітові електроди застосовують у великій кількості в електрохімічних та електрометалургійних процесах. Графіт використовують також для виготовлення плавильних тиглів в металургії, облицювання ванн, для одержання Алюмінію, в ядерних реакторах (уповільнювач нейтронів), в електротехніці (електрощітки в моторах) та інші. Графітове волокно, сполучене полімером, утворює композиційні матеріали невеликої густини ( $\rho=2\text{г/см}^3$ ), деякі види міцних матеріалів за міцністю значно перевершують сталь. З цих матеріалів роблять деталі літаків та ракет. Активоване вугілля у великій кількості використовується як адсорбент. Сажа служить наповнювачем у виробках із резини. Хімія Карбону за своїм розвитком залишає далеко позаду хімію всіх інших елементів. За даними американського хімічного товариства, реєструючого всі хімічні сполуки, які згадуються в літературі, в середині 2000 року було зареєстровано близько 4,50 мільйони різних хімічних речовин. Із них більше 4 мільйонів є сполуками на вуглецевій основі, а інші приблизно порівну розподілилися між сплавами та неорганічними сполуками. Із цього витікає, що якщо виключити з розгляду металічні сплави, то нам відомо в 32 рази більше карбоновмісних органічних і неорганічних сполук, ніж усіх інших разом взятих! Настільки

велика кількість сполук Карбону обумовлена тим, що атоми Карбону здатні в набагато більшому ступені, ніж будь-які інші елементи, зв'язуватися між собою.

**Силіцій.** Елементарний Силіцій у великій кількості використовується для одержання різних сплавів. Додавання до сталі 2-4% Si сильно збільшує її магнітну проникливість; це динамна і трансформаторна сталі, які застосовуються для виготовлення трансформаторів, електромоторів і електрогенераторів. 15-17% Si в чавуні роблять його кислотостійким, він знаходить широке застосування в хімічному машинобудуванні. Дуже чистий Силіцій застосовують для виготовлення робочих елементів напівпровідникових пристроїв.

Велике застосування має скло; склад скла близький до  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$ ; його одержують сплавлянням суміші білого піску з содою та вапняком, або крейдою:



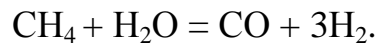
Якщо соду замінити на карбонат Калію, то утворюється тверде тугоплавке калійне скло. Сплавлянням суміші карбонату Калію, оксиду Силіцію та оксиду Плюмбуму (II) одержують кришталеве скло. Хімічно скло одержують частковим заміщенням оксиду силіцію  $\text{SiO}_2$  на оксид бору  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

В другій половині минулого століття з'явилися унікальні за своїми властивостями матеріали – ситали, які мають виключно високу механічну міцність та хімічну стійкість. Щорічно виробляють мільйони тонн інших силікатних матеріалів та виробів із них – цементу, кераміки, вогнетривів, цегли, фаянсу, фарфору, асбоцементних виробів.  $\text{SiCl}_4$  і  $\text{SiH}_4$  використовують як початкові речовини для синтезу кремнійорганічних сполук. Із них одержують різні каучукові водневі полімери, які витримують тривале нагрівання до  $+250^\circ\text{C}$  та зберігають еластичність навіть при  $-60^\circ\text{C}$ ; високоміцні клеї, вогнетривкі лаки та емалі, електроізоляційні матеріали та інші.

**Азот** у великій кількості витрачається на одержання  $\text{NH}_3$ , для створення інертного середовища, наповнювання електричних ламп накаливання, при перекачці горючих рідин. Основною вихідною речовиною для промислового одержання сполук азоту є азот повітря. Його переведення у зв'язаний стан реалізують переважно синтезом аміаку:



Однак без каталізатора реакція відбувається дуже повільно. Реакція оборотна. Згідно з принципом Ле Шательє, для утворення аміаку найсприятливішими умовами будуть високий тиск і низька температура. Синтез аміаку ведуть у сталевих колонах за температури 400-500<sup>0</sup> С і тиску 30 МПа. Каталізатором у цьому процесі використовують губчате залізо, яке містить промотори (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O та CaO). Водень, необхідний для приготування азотоводневої суміші, добувають конверсією природного газу:



Азотом та аміаком азотують поверхні сталевих виробів, тобто насичують при високій температурі, в результаті чого в поверхні утворюються нітриди Феруму та легуючих елементів. Така сталь може витримувати нагрівання до 500<sup>0</sup>С без втрати своєї твердості. Сполуки Нітрогену знаходять застосування у виробництві мінеральних добрив, вибухових речовин та в багатьох галузях промисловості. Велику кількість NH<sub>3</sub>, яка виробляється в промисловості, застосовують для одержання HNO<sub>3</sub> та азотних добрив. NH<sub>3</sub> використовують також як холодильний агент в холодильних установках (він легко зріджується, а потім при випарюванні поглинає теплоту). Водні розчини NH<sub>3</sub> застосовують як рідкі добрива. В медицині знаходить застосування оксид Нітрогену N<sub>2</sub>O. Цей оксид діє на нервову систему, притупляє больові відчуття, тому він застосовується як наркотичний засіб (його іноді називають – “звеселяючий газ”). Монооксид Нітрогену (NO) є проміжним продуктом при каталітичному окисненні NH<sub>3</sub>. Азотний ангідрид (N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) застосовують при нітрозному способі виробництва H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Діоксид Нітрогену (NO<sub>2</sub>) також є проміжним продуктом у виробництві HNO<sub>3</sub>. В промислових масштабах азотна кислота широко використовується для виробництва добрив, ліків та вибухових речовин – тринітротолуолу (толу) та тринітрогліцерину (динаміта). Солі HNO<sub>3</sub> – нітрати: NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>, KNO<sub>3</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> – називають селітрами; їх застосовують для приготування чорного пороху (суміш 75% KNO<sub>3</sub>, 15%С і 10%S), а також при консервуванні шинки, ковбас. Із NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, порошку Алюмінію та вугілля виготовляють вибухову речовину – амонал.



Фосфор як проста речовина застосовується для добування  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , у сірниковому виробництві, в органічному синтезі. Найбільша кількість сполук Фосфору йде на виробництво мінеральних добрив.

**Фосфор** застосовують для виробництва сірників, він входить до складу пасти, яку наносять на коробку із сірників. Фосфатна (V) кислота та її солі застосовуються у виробництві добрив: простий суперфосфат –  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ , амофос – суміш  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  і  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  та інші.

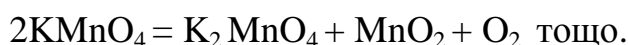
Фосфор справляє різний вплив на властивості чавунів та сталей. При вмісті фосфору, обчислюваних десятими долями відсотка, утворюються хімічні сполуки – фосфіди  $\text{Fe}_3\text{P}$  та  $\text{Fe}_2\text{P}$ , які через ефект ліквідації у структурі утворюють легкоплавну фосфідну евтектику, що розташовується по границях зерен металу. Це значно погіршує механічні властивості виробів. Проте для поліпшення оброблюваності різанням у так званих автоматних сталях є припустимим вміст 0,10 – 0,15 % P. Фосфор додають до чавунів для поліпшення заповнення форм при виробництві художнього литва.

**Арсен** використовується як додаток добавок до різних сплавів. Сполуки Арсену застосовують головним чином у медицині, у шкіряному виробництві, для боротьби зі шкідниками сільськогосподарських рослин як інсектициди. Арсен та його сполуки дуже отруйні.

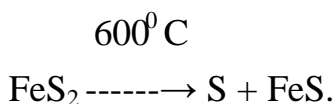
**Кисень** застосовують в техніці у великій кількості; це обумовлено тим, що процеси окиснення в кисні протікають значно інтенсивніше, ніж у повітрі; крім того, підвищується температура полум'я, через те, що теплота не витрачається на нагрівання  $\text{N}_2$ , який міститься у повітрі. Тому технічний кисень застосовують для інтенсифікації окисних процесів в металургійній промисловості для випалювання руди, виплавки чавуну та сталі, при різанні металів, а також в гірничодобувній промисловості. В хімічній промисловості киснем окиснюють різні речовини. Чистий кисень використовується в медицині при затрудненні дихання, у кисневому устаткуванні при роботі під землею, під водою, на великих висотах, а також як окисник ракетного палива.

У промислових масштабах кисень одержують багатоступінчастою дистиляцією зрідженого повітря. Оскільки температура кипіння кисню ( $-183^0 \text{C}$ ) вища, ніж температура кипіння азоту ( $-196^0 \text{C}$ ), під час дистиляції азот випаровується і збирається для використання, а кисень залишається в рідкому стані. Такий кисень містить незначні домішки азоту, вуглекислого

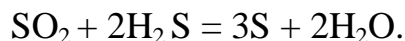
газу та аргону. Очищають кисень у ректифікаційних колонах. Кисень високого ступеня чистоти одержують електролізом води. Цей метод використовують переважно для здобування водню, але одночасно на аноді одержують другий корисний продукт – кисень. Лабораторні методи одержання кисню ґрунтуються на розкладі багатих на нього, але одночасно нестійких хімічних сполук:



**Сірку** у промисловості добувають, переважно з родовищ саморідної сірки. Процес ґрунтується на легкоплавкості сірки та її відносно невеликій питомій густині. У свердловину нагнітають перегрету водяну пару та стиснуте повітря, яке розправляє та спінює сірку і виносить на поверхню. Джерелом сірки є також пірит  $\text{FeS}_2$ . Під час його нагрівання без доступу повітря реакція розкладу відбувається за схемою:



Сірку добувають також із промислових та природних газів, які містять  $\text{H}_2\text{S}$  і  $\text{SO}_2$ :



Сірка використовується для одержання сульфатної (VI) кислоти, вулканізації каучуку (перетворення каучуку в резину, при якому макромолекули каучуку сполучаються поперечними полісульфідними зв'язками в просторову вулканізаційну сітку). При введенні до каучуку великої кількості сірки одержують твердий продукт – ебоніт, який є добрим ізоляційним матеріалом. Сірку застосовують також для боротьби зі шкідниками сільського господарства та в фармацевтичній промисловості – для приготування мазей проти шкіряних захворювань. Із всіх кислот найбільше використовується сульфатна (VI) кислота. Особливо багато її витрачається на виробництво мінеральних добрив та вибухових речовин. Її застосовують у виробництві майже всіх інших кислот, різних солей та багатьох барвників, а також для очищення продуктів переробки нафти та продуктів, які виділяються із кам'яновугільної смоли (бензол, толуол).  $\text{H}_2\text{SO}_4$  використовують в металургійній та багатьох інших галузях промисловості.

У чорній металургії існує *проблема сірки*. Сірка утворює із залізом відносно легкоплавкі сульфідні (t<sub>пл, FeS</sub> = 975°C), які під час твердіння розміщуються на межі часток металу і сприяють утворенню гарячих тріщин у відливах. Для запобігання цього рідкий метал розкислюють та знесірчують, додаючи феромарганець. Реакція :

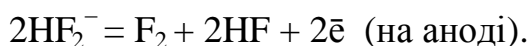


приводить до перерозподілу сірки.  $\Delta G_{\text{MnS}}$  при всіх температурах має знак “ – ”, тобто реакція термодинамічно можлива, її кількісні результати визначаються кінетикою. Утворення тугоплавких сульфідів Мангану (t<sub>пл, MnS</sub> = 1610°C) сприяє зв'язуванню великої частини сірки ще в розплаві та сприяє виділенню у шлак. Таким чином підвищується якість відливок.

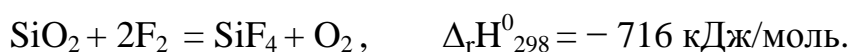
Застосування *селену* пов'язано із його властивістю змінювати електропровідність під впливом світла. Його електропровідність при світлі у тисячу разів більша, ніж у сутінках. На цій властивості базується застосування селену для виготовлення фотоелементів та випрямників. Багато селенідів та телуридів (ZnSe, PbSe, CdTe, HgTe та інші) застосовують як напівпровідники. Селен надзвичайно рідкісний елемент, його одержують з анодного шламу, який утворюється під час електролітичного рафінування міді, і з відходів виробництва сульфатної кислоти. У цьому разі їх переводять у стан SeO<sub>2</sub>, а потім відновлюють за допомогою SO<sub>2</sub>:



*Флуор* як просту речовину одержують електролізом розплаву HF + KF або легкоплавких ацидокомплексів KN<sub>2</sub>F<sub>3</sub> + KN<sub>3</sub>F<sub>4</sub>, наприклад:



Застосовують флуор для одержання флуорпохідних органічних сполук, які використовуються як сировина для виробництва фторопластів (тефлон), високотемпературних мастил та рідин для холодильних машин (фреонів). Флуороводень HF застосовують як травильний агент при обробці деяких металів та скла. Великою енергією зв'язку F – Si за умовлений перебіг процесу:



У середовищі флюору згорає навіть азбест:

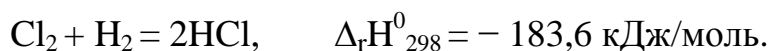


Суміш зріджених флюору, кисню та озону є енергійним окисником ракетних палив.

**Хлор** за обсягом промислового виробництва ( $\approx 40$  млн тонн щорічно) посідає приблизно дев'яте місце серед найважливіших хімічних речовин. У промисловості хлор добувають електролізом концентрованих водних розчинів  $\text{NaCl}$ . Хлор виділяється на титанових анодах внаслідок електрохімічного окислення хлорид-іонів:

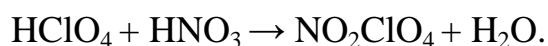


Хлороводень у промисловості одержують синтезом із простих речовин:



$\text{HCl}$ , та її солі широко використовуються в промисловості та лабораторній практиці. Хлоридну кислоту застосовують в органічному синтезі для одержання хлорорганічних сполук, а також використовують для одержання солей, травлення металів, а також як реактив у хімічних лабораторіях.

До відомостей про застосування Хлору та його сполук, наведених у попередньому розділі, слід додати згадку відносно важливого застосування перхлоратної кислоти  $\text{HClO}_4$ . Перхлоратна кислота необмежено розчиняється у воді, концентрована  $\text{HClO}_4$  ( $>72\%$ ) димить на повітрі, вона є найсильнішою з усіх відомих кислот. Концентровані перхлоратна та нітратна кислоти утворюють перхлорат нітроїл  $\text{NO}_2\text{ClO}_4$  –



У промисловості поки не створено міцнішого рідкого окислювача. Перхлорат нітроїл застосовують як окисник у складі ракетного палива.

**Бром** застосовують при одержанні різних броморганічних сполук, які використовуються в лакофарбовій та фармацевтичній промисловостях.

Сполуки Брому і Йоду знаходять широке застосування. У більшості органічних синтезів використовуються Бром та Йод, бромід та йодид фосфору, йодоводень. Із солей бромідної кислоти  $\text{HBr}$  важливим є бромід натрію, який використовується у медицині як заспокійливий засіб для

лікування нервових хвороб. Під назвою «білий йод» у медицині застосовуються також йодиди Натрію і Калію.

Значна кількість Броду витрачається для одержання броміду аргентуму ( $\text{AgBr}$ ), який використовують як світлочутливу речовину при виготовленні кінофотоматеріалів.

*Йод* входить до складу багатьох фармацевтичних препаратів, а у вигляді 5%-вого водно-спиртового розчину використовується для обробки ран.

*З благородних газів* у великій кількості використовується аргон. Його основним споживачем є металургія  $\text{Be}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Li}$  та інших металів, які реагують із всіма газами, крім благородних. Часто застосовують аргонодугове зварювання нержавіючих сталей, алюмінієвих та магнієвих сплавів, титану та інших металів. Гелій, так само як і аргон, використовується для створення захисної атмосфери. Неон використовують в неонових лампах, аргон – в люмінесцентних лампах денного світла. Криптоном наповнюють лампи розжарювання з метою зменшення випарювання вольфрамової нитки. Ксеноном заповнюють кварцові лампи високого тиску, які є найбільш потужними джерелами світла.

У промисловості в найбільших кількостях добувають аргон та гелій. Їх одержують у процесі розділення повітря за його глибокого охолодженням, а також з відходів газів синтезу аміаку.

## ***СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ***

1. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Іванов С.В. Загальна та неорганічна хімія. – К.: Педагогічна преса, 2002. –Ч.1 – 541с., 2000 –Ч.2 – 784 с.
2. Кириченко В.І. Загальна хімія. – К.: Вища школа, 2005. – 640 с.
3. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія. – К.: Ірпень: ВТФ Перун, 2007. – 480 с.
4. Глинка Н.Л. Общая химия. – М.: Интеграл-пресс, 2008. – 728 с.
5. Коровин Н.В. Общая химия. – М.: Высшая школа, 1998. – 558 с.
6. Горбунов А.И., Гуров А.А., Филиппов Г.Г., Шаповал В.Н. Теоретические основы общей химии. –М.: Изд -во. МГТУ, 2001.– 720 с.
7. Яворський В.Т. Основи теоретичної хімії. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2008. – 348 с.
8. Слейбо У., Персонс Т. Общая химия. – М.: Мир, 1979. – 550 с.

## Додаток 1

## Номери правильних відповідей на контрольні питання

Розділ, номер в розділі	Номер питання	Номер правильної відповіді	Розділ, номер в розділі	Номер питання	Номер правильної відповіді
1	1	4	4	5	2
	2	3		6	4
	3	2		7	2
	4	1		8	1
	5	2	5	1	2
	6	3		2	3
	7	1		3	4
	8	4		4	1
2	1	3	6	1	3
	2	1		2	4
	3	4		3	2
	4	2		4	1
3	1	1	7	1	3
	2	3		2	3
	3	4		3	2
	4	2		4	3
4	1	3	8	1	4
	2	1		2	3
	3	4		3	4
	4	3		4	1

## Стандартні окисно-відновні потенціали неметалів та їх сполук

Елемент	Рівняння напівреакцій	$\varphi^0$ , В
As	$\text{As} + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} \text{ " } \text{AsH}_3$	-0,61
	$\text{HAsO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} \text{ " } \text{As} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,25
	$\text{As}^{3+} + 3\bar{e} \text{ " } \text{As}$	0,30
	$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \text{ " } \text{HAsO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,56
	$\text{AsO}_4^{3-} + 8\text{H}^+ + 5\bar{e} \text{ " } \text{As} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,65
B	$\text{H}_2\text{BO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 3\bar{e} \text{ " } \text{B} + 4\text{OH}^-$	-1,79
	$\text{H}_3\text{BO}_3 + 3\text{H}^+ + 3\bar{e} \text{ " } \text{B} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,87
	$2\text{H}_3\text{BO}_3 + 12\text{H}^+ + 12\bar{e} \text{ " } \text{B}_2\text{H}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$	-0,51
	$\text{B}_4\text{O}_7^{2-} + 26\text{H}^+ + 24\bar{e} \text{ " } 2\text{B}_2\text{H}_6 + 7\text{H}_2\text{O}$	-0,47
	$2\text{B} + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \text{ " } \text{B}_2\text{H}_6$	-0,14
Br	$2\text{BrO}^- + 2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \text{ " } \text{Br}_2 + 4\text{OH}^-$	0,45
	$\text{BrO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \text{ " } \text{BrO}^- + 4\text{OH}^-$	0,54
	$\text{BrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 7\bar{e} \text{ " } \text{Br}^- + 6\text{OH}^-$	0,61
	$\text{BrO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \text{ " } \text{Br}^- + 2\text{OH}^-$	0,76
	$\text{Br}_2 + 2\bar{e} \text{ " } 2\text{Br}^-$	1,09
	$\text{HBrO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} \text{ " } \text{Br}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,33
	$\text{BrO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\bar{e} \text{ " } \text{HBrO} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,45
	$2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \text{ " } \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,52
	$2\text{HBrO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \text{ " } \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,60
	$\text{BrO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \text{ " } \text{BrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,76
C	$2\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \text{ " } \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	-0,49
	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \text{ " } \text{HCOOH}$	-0,20
	$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \text{ " } \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$	-0,12
	$\text{C} + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \text{ " } \text{CH}_4$	0,13



## Продовження додатка 2

Елемент	Рівняння напівреакцій	$\varphi^0$ , В
Cl	$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \text{ " } \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	0,66
	$\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \text{ " } \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$	0,88
	$\text{ClO}_4^- + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \text{ " } \text{ClO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	1,19
	$\text{ClO}_3^- + 3\text{H}^+ + 2\bar{e} \text{ " } \text{HClO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,21
	$2\text{ClO}_4^- + 16\text{H}^+ + 14\bar{e} \text{ " } \text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$	1,34
	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \text{ " } 2\text{Cl}^-$	1,36
	$\text{ClO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\bar{e} \text{ " } \text{HOCl} + 2\text{H}_2\text{O}$	1,41
	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \text{ " } \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1,45
	$2\text{ClO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\bar{e} \text{ " } \text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	1,47
	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\bar{e} \text{ " } \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,50
	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\bar{e} \text{ " } \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,56
	$2\text{HClO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \text{ " } \text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$	1,63
	$\text{HClO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \text{ " } \text{HClO} + \text{H}_2\text{O}$	1,63
	$2\text{HClO} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \text{ " } \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,65
F	$\text{F}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 4\bar{e} \text{ " } 2\text{F}^- + \text{H}_2\text{O}$	2,15
	$\text{F}_2 + 2\bar{e} \text{ " } 2\text{F}^-$	2,87
	$\text{F}_2 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \text{ " } 2\text{HF}$	3,06
H	$2\text{D}_2\text{O} + 2\bar{e} \text{ " } \text{D}_2 + 2\text{OD}^-$	-0,87
	$2\text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \text{ " } \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	-0,87
	$2\text{H}^+ + 2\bar{e} \text{ " } \text{H}_2 \text{ (при pH=7)}$	0,00
I	$\text{IO}_3^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\bar{e} \text{ " } \text{I}^- + 6\text{OH}^-$	0,26
	$\text{IO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \text{ " } \text{I}^- + 2\text{OH}^-$	0,48

	$I_2 + 2 \bar{e} \rightarrow 2I^-$	0,53
--	------------------------------------	------

Продовження додатка 2

Елемент	Рівняння напівреакцій	$\varphi^0$ , В
I	$IO_3^- + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow IO^- + 4OH^-$	0,56
	$2IO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} \rightarrow I_2 + 6H_2O$	1,19
	$H_5IO_6 + 7H^+ + 8\bar{e} \rightarrow I^- + 6H_2O$	1,24
	$IO_4^- + 8H^+ + 8\bar{e} \rightarrow I^- + 4H_2O$	1,40
	$2HIO + 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow I_2 + 2H_2O$	1,45
	$H_5IO_6 + H^+ + 2\bar{e} \rightarrow IO_3^- + 3H_2O$	1,60
	$IO_4^- + 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow IO_3^- + H_2O$	1,65
N	$N_2 + 4H_2O + 2\bar{e} \rightarrow 2NH_2OH + 2OH^-$	-3,04
	$N_2 + 4H_2O + 4\bar{e} \rightarrow N_2H_4 + 4OH^-$	-1,15
	$N_2O + 5H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 2NH_2OH + 4OH^-$	-1,05
	$NO_3^- + 5H_2O + 6\bar{e} \rightarrow NH_2OH + 7OH^-$	-0,30
	$NO_3^- + H_2O + 2\bar{e} \rightarrow NO_2^- + 2OH^-$	0,01
	$N_2H_4 + 4H_2O + 2\bar{e} \rightarrow 2NH_4OH + 2OH^-$	0,11
	$2NO_2^- + 4H_2O + 6\bar{e} \rightarrow N_2 + 8OH^-$	0,41
	$NH_2OH + 2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow NH_4OH + 2OH^-$	0,42
	$2NH_2OH^+ + 4\bar{e} \rightarrow N_2H_4 + 2OH^-$	0,73
	$NO_3^- + 2H^+ + \bar{e} \rightarrow NO_2 + H_2O$	0,80
	$2NO_3^- + 4H^+ + 2\bar{e} \rightarrow N_2O_4 + 2H_2O$	0,80
	$NO_3^- + 10H^+ + 8\bar{e} \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$	0,87
	$NO_3^- + 4H^+ + 3\bar{e} \rightarrow NO + 2H_2O$	0,96
	$HNO_2 + H^+ + \bar{e} \rightarrow NO + H_2O$	1,00
$N_2O_4 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2NO + 2H_2O$	1,03	

## Продовження додатка 2

N	$N_2O_4 + 2H^+ + 2\bar{e} \text{ " } 2HNO_2$	1,07
	$2NO_3^- + 12H^+ + 10\bar{e} \text{ " } N_2 + 6H_2O$	1,24
	$2HNO_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \text{ " } N_2O + 3H_2O$	1,29
	$N_2O_4 + 8H^+ + 8\bar{e} \text{ " } N_2 + 4H_2O$	1,35
	$2HNO_2 + 6H^+ + 6\bar{e} \text{ " } N_2 + 4H_2O$	1,44
	$2NO + 2H^+ + 2\bar{e} \text{ " } N_2O + H_2O$	1,59
	$2NO + 4H^+ + 4\bar{e} \text{ " } N_2 + 2H_2O$	1,68
	$N_2O + 2H^+ + 2\bar{e} \text{ " } N_2 + H_2O$	1,77
O	$O_2 + \bar{e} \text{ " } O_2^-$	-0,56
	$O_2 + 2H_2O + 2\bar{e} \text{ " } H_2O_2 + 2OH^-$	-0,01
	$O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \text{ " } 4OH^-$	0,40
	$O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \text{ " } H_2O_2$	0,68
	$O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \text{ " } 2H_2O$	1,23
	$O_3 + H_2O + 2\bar{e} \text{ " } O_2 + 2OH^-$	1,24
	$H_2O_2 + 2H^+ + 2\bar{e} \text{ " } 2H_2O$	1,78
P	$H_3PO_3 + 3H^+ + 3\bar{e} \text{ " } P(\text{білий}) + 3H_2O$	-0,50
	$H_3PO_3 + 3H^+ + 3\bar{e} \text{ " } P(\text{червоний}) + 3H_2O$	-0,45
	$H_3PO_4 + 5H^+ + 5\bar{e} \text{ " } P(\text{білий}) + 4H_2O$	-0,41
	$HPO_3 + 5H^+ + 5\bar{e} \text{ " } P(\text{білий}) + 3H_2O$	-0,35
	$H_3PO_3 + 6H^+ + 6\bar{e} \text{ " } PH_3 + 3H_2O$	-0,28
	$H_3PO_4 + 8H^+ + 8\bar{e} \text{ " } PH_3 + 4H_2O$	-0,28
	$H_3PO_4 + 2H^+ + 2\bar{e} \text{ " } H_3PO_3 + H_2O$	-0,28
	$P(\text{червоний}) + 3H^+ + 3\bar{e} \text{ " } PH_3$	-0,11
	$P(\text{білий}) + 3H^+ + 3\bar{e} \text{ " } PH_3$	-0,06

## Продовження додатка 2

Елемент	Рівняння напівреакцій	$\varphi^0$ , В
S	$\text{SO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \text{ " } \text{SO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	0,93
	$\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \text{ " } \text{S} + 6\text{OH}^-$	-0,66
	$\text{S} + 2\bar{e} \text{ " } \text{S}^{2-}$	-0,48
	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 8\bar{e} \text{ " } 2\text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,01
	$\text{HSO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\bar{e} \text{ " } \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,00
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \text{ " } \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,14
	$\text{S(ромб)} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \text{ " } \text{H}_2\text{S}$	0,14
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 8\bar{e} \text{ " } \text{S}^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,15
	$\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \text{ " } \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	0,17
	$\text{SO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \text{ " } \text{S}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,23
	$2\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \text{ " } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 5\text{H}_2\text{O}$	0,29
	$\text{SO}_4^{2-} + 10\text{H}^+ + 8\bar{e} \text{ " } \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,30
	$\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\bar{e} \text{ " } \text{S} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,36
	$2\text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}^+ + 4\bar{e} \text{ " } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,40
	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\bar{e} \text{ " } 2\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,46
	$\text{H}_2\text{SO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \text{ " } \text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,45
	$2\text{SO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \text{ " } \text{S}_2\text{O}_3^{2-} + 6\text{OH}^-$	0,57
	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\bar{e} \text{ " } 2\text{SO}_4^{2-}$	2,01
Se	$\text{Se} + 2\bar{e} \text{ " } \text{Se}^{2-}$	-0,92
	$\text{Se} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \text{ " } \text{H}_2\text{Se}$	-0,37
	$\text{SeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \text{ " } \text{Se} + 6\text{OH}^-$	0,36
	$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\bar{e} \text{ " } \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	0,05
	$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\bar{e} \text{ " } \text{H}_2\text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,36
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \text{ " } \text{Se} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,74	

	$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\bar{e} \text{ " } \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	1,15
--	---	------

Продовження додатка 2

Елемент	Рівняння напівреакцій	$\varphi^0$ , В
Si	$\text{SiO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \text{ " } \text{Si} + 6\text{OH}^-$	-1,70
	$\text{SiO}_2(\text{кварц}) + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \text{ " } \text{Si} + 2\text{H}_2\text{O}$	-0,88
	$\text{H}_2\text{SiO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \text{ " } \text{Si} + 3\text{H}_2\text{O}$	-0,84
	$\text{Si} + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \text{ " } \text{SiH}_4$	0,10
Te	$\text{Te} + 2\bar{e} \text{ " } \text{Te}^{2-}$	-1,14
	$\text{Te} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \text{ " } \text{H}_2\text{Te}$	-0,74
	$\text{TeO}_3^{2-} + 3\text{H}_2\text{O} + 4\bar{e} \text{ " } \text{Te} + 6\text{OH}^-$	-0,57
	$\text{Te}^{2+} + 2\bar{e} \text{ " } \text{Te}$	0,40
	$\text{H}_2\text{TeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\bar{e} \text{ " } \text{Te} + 3\text{H}_2\text{O}$	0,59
	$\text{H}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \text{ " } \text{TeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	0,85
	$\text{TeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\bar{e} \text{ " } \text{TeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0,89

## ЗМІСТ

Передмова . . . . .	3
Розділ 1. Елементарний стан неметалів . . . . .	4
Розділ 2. Неметалічні властивості та ступені окиснення. . . . .	11
Розділ 3. Хімічні властивості неметалів . . . . .	15
Розділ 4. Сполуки неметалів з Гідрогеном та їх властивості . . . . .	19
Розділ 5. Кислотно-основний характер сполук неметалів з Гідрогеном. . .	26
Розділ 6. Сполуки неметалів з Оксигеном. (Оксиди та оксианіони). . . . .	31
Розділ 7. Сила оксигеновмісних кислот неметалів . . . . .	40
Розділ 8. Окисно – відновна здатність оксианіонів та оксигеновмісних кислот неметалів . . . . .	50
Розділ 9. Деякі відомості і застосування неметалів . . . . .	60
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ . . . . .	70
Додатки . . . . .	71

Навчальне видання

Ісаєва Людмила Євгенівна  
Лев Ісаак Юхимович

## ХІМІЯ НЕМЕТАЛІВ

Навчальний посібник з грифом МОНмолодьспорт України

Тем. план 2012, поз.41

Підписано до друку 31.01.2012. Формат 60x84 1/16. Папір друк. Друк плоский.  
Облік.-вид. арк. 4,65. Умов. друк. арк. 4,58. Тираж 300 пр. Замовлення №3.

Національна металургійна академія України  
49600, м. Дніпропетровськ-5, пр. Гагаріна,4

---

Редакційно-видавничий відділ НМетАУ