

Курта С.А. Будова речовини. Лекція № 5

Тема 5. Кислоти, основи і амфотерні сполуки. Електронна будова і властивості елементів і їх сполук по головних і побічних групах періодичної системи. Значення періодичного закону.

Мета: розглянути та вивчити поняття кислот, основ та амфотерних сполук, кислотно-основні і окисно-відновні властивості елементів та їх сполук за групами періодичної системи Д. І. Менделєєва. Повторити та закріпити знання структури періодичної системи та заповнення електронних шарів і оболонки, рівнів і підрівнів в періодах, групах, а також передбачення властивостей речовини з допомогою періодичного закону. На основі здобутих знань навчитись описувати властивості елементів та їх сполук, наводити їх електронну будову, виходячи з їх розташування у періодичній системі.

План:

1. Кислоти, основи і амфотерні сполуки.
2. Залежність сили кислот і основ від заряду і радіуса іона, схема Коссея.
3. Перша група періодичної таблиці елементів Д. І. Менделєєва.
4. Друга група періодичної таблиці елементів.
5. Третя група періодичної таблиці елементів.
6. Четверта група періодичної таблиці елементів.
7. П'ята група періодичної таблиці елементів.
8. Шоста група періодичної таблиці елементів.
9. Сьома група періодичної таблиці елементів.
10. Восьма група періодичної таблиці елементів.

Зміст лекції

2.3.4. Кислоти, основи і амфотерні сполуки. Прикладами сполук, які містять Е-Н зв'язок є CH_4 , SiH_4 , H_2O , HCl . Це водневі сполуки елементів. Зв'язок Е-О присутній в NaOH , KOH , Ca(OH)_2 , та в інших основах (гідроксидах), а також в кисневмісних кислотах H_3BO_3 , H_3PO_4 , HNO_3 і їх солях.

У лабораторних дослідженнях і виробничих процесах дуже велике значення мають кислотно-основні властивості речовин.

Кислотою називається кисневмісна сполука, яка при дисоціації у водному середовищі дає іони H^+ . Основою називається речовина, яка містить групу OH і дисоціює у воді з утворенням гідроксид-іонів OH^- . Різні речовини, які містять іони H^+ і OH^- , не однаково легко їх відщеплюють. Різна здатність речовин до розпаду на іони характеризується їх ступенем дисоціації у розчині.

Ступінь дисоціації (α) – це відношення числа молекул, які розпалися на іони, до загального числа молекул. Ступінь дисоціації залежить від концентрації розчиненої речовини, від температури і від природи розчинника.

В залежності від ступеня дисоціації кислота буває сильною, слабкою або середньої сили. Ці ж терміни використовуються і для основ. Кислоту умовно

можна розрахувати: сильна, якщо в 0,1 М розчині $\alpha > 30\%$, слабка – якщо в розчині тієї ж концентрації $\alpha < 3\%$. Для кислоти середньої сили в 0,1 М розчині $30\% > \alpha > 3\%$.

Деякі речовини, можуть дисоціювати і як кислоти, і як основи. Такі сполуки називаються амфотерними. До них відносяться $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Відомо багато кислот, у яких атоми елемента чергуються з атомами кисню. Кислоти, які містять ланцюги $-\text{E}-\text{O}-\text{E}-$, називаються ізополікислотами. До них відносяться, наприклад, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (піросірчана кислота), $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (пірофосфатна кислота), HPO_3 (метафосфорна кислота).

Кислоти, які містять ланцюги $-\text{E}_1-\text{O}-\text{E}_2-$ – називаються гетерополікислотами. Прикладом таких сполук може служити вольфрамова кислота, яка містить фрагмент $-\text{P}-\text{O}-\text{W}$. Майже всі силікати (як природні, так і штучні) містять ланцюги $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$.

2.3.5. Залежність сили кислот і основ від заряду і радіуса іона, схема Косселя.

Перш за все необхідно встановити, від яких факторів залежить характер дисоціації речовини, вяснити, чому, наприклад, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ є основою, а подібна за формулою речовина. $\text{B}(\text{OH})_3$ – кислотою.

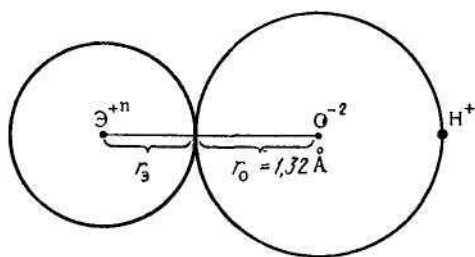


Рис 29. Схема Косселя.

На рис. 29 наведена схема Косселя. Вона зображує групу атомів в сполуці $\text{E}-\text{O}-\text{H}$. Іони E^{+n} і O^{-2} представлені у вигляді сфер, радіуси яких відповідають радіусам їх іонів. Їх взаємодія визначається законом Кулона. Радіус іона гідрогену (протона) дуже малий в порівнянні з радіусами іона елемента E^{+n} та іона кисню. Припускають, що відстань між іонами гідрогену і центром іона кисню дорівнює радіусу іона кисню.

Напрямок дисоціації сполуки, яка містить групу $\text{E}-\text{O}-\text{H}$, залежить від відносної міцності зв'язків $\text{E}-\text{O}$ і $\text{O}-\text{H}$. Міцність хімічного зв'язку визначають енергією, яку потрібно затратити для того, щоб розірвати даний зв'язок. Якщо міцніший зв'язок $\text{E}-\text{O}$, то при дисоціації розривається зв'язок $\text{O}-\text{H}$, тобто відщеплюється іон гідрогену. В такому випадку сполука виступає у ролі кислоти. Якщо міцніший зв'язок $\text{O}-\text{H}$, то при дисоціації розривається зв'язок $\text{E}-\text{O}$ і відщеплюється іон OH^- . Речовина веде себе тоді як основа. Якщо зв'язки $\text{E}-\text{O}$ і $\text{O}-\text{H}$ приблизно однакові за міцністю, то сполуки є амфотерними.

Згідно зі схемою Косселя зв'язок $\text{E}-\text{O}$ тим міцніший, чим більший заряд і чим менший радіус іона елемента E . Однозначно збільшення заряду і

зменшення радіуса іона елемента ослаблює зв'язок O–H. Протон сильніше відштовхується від іона елемента. Збільшення ступенів окиснення елемента і зменшення радіуса іона елемента приводить до підсилення кислотного характеру сполуки. А отже, сильні кисневмісні кислоти утворюються елементами, які знаходяться у верхній правій частині періодичної системи-неметали. Навпаки, зменшення ступенів окиснення і збільшення радіуса іона підсилюють основні властивості речовини. Отже, сильні основи утворюються елементами головних підгруп, які знаходяться в лівій частині періодичної системи-лужні і лужноземельні метали.

Аналогічні уявлення можуть застосовуватися і до сполук, які містять зв'язок E–H.

Варто підкреслити, що схема Коссея – це грубе спрощення. Зв'язок O–H не є іонним, і відстань між центрами атомів оксигену й гідрогену ніколи не дорівнює 1,32 А. Крім того, у випадку високих ступенів окиснення зв'язок між елементом E і оксигеном також не є іонним, а ступінь окиснення не відповідає заряду іона елемента. Проте, не дивлячись на це, схема Коссея в більшості випадків приводить до абсолютно правильних висновків. Це пояснюється тим, що навіть у випадках зв'язків, які сильно відрізняються від іонних, їх міцність росте із зменшенням міжатомних віддалей і зі збільшенням ступенів окиснення. Чим більше електронів бере участь в утворенні зв'язку, тим міцніші зв'язки [6].

Таким чином, хоча схема Коссея є умовною, наближеною, проте вона дозволяє не тільки систематизувати матеріал за властивостями сполук, але і здійснити різні прогнози.

2.4. Розділ четвертий

Електронна будова і властивості елементів та їх сполук

Розглянемо кислотно-основні і окисно-відновні властивості елементів та їх сполук за групами періодичної системи Д. І. Менделєєва.

2.4.1. Перша група періодичної таблиці елементів Д. І. Менделєєва.

Перша група складається з підгруп літію (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) і купруму (Cu, Ag, Au).

Літій, нітроген, калій, рубідій, цезій і францій в сполуках проявляють ступінь окиснення +1. Атоми цих елементів легко віддають єдиний електрон зовнішнього шару, тому вони є сильними відновниками. Із всіх простих речовин найбільш сильним відновником є францій, оскільки його атоми більші від атомів інших елементів підгрупи, а валентний електрон найдалше віддалений від ядра атома францію. Лужні метали утворюють сполуки E⁺–O–H, які є добре розчинними основами – лугами. Це обумовлено малою величиною зарядів іонів і великими радіусами.

Часто до 1-ї групи відносять і гідроген, який є, так як і лужні метали, s – елементом. Проте навіть при спільних ознаках (відновлювальна здатність, утворення іона E⁺) існують і відмінні риси гідрогену від металів. Протон

набагато менший від катіонів лужних металів і завжди глибоко розміщується в електронній оболонці. Енергія іонізації гідрогену майже в три рази більша від приблизно однакових перших енергій іонізації лужних металів. Поведінка гідрогену подібна до поведінки деяких галогенів. Його відновна активність проявляється менше при високих температурах. Цікавим є те, що можна вказати на властивості, які об'єднують гідроген з галогенами. Тому правильніше віднести гідроген до підгрупи флуору [5].

Атоми Cu, Ag, Au також мають на зовнішньому шарі один електрон. Однозарядні іони цих елементів менші від іонів лужних металів, тому зв'язок E–O у них міцніший, ніж у сполуках основної підгрупи. Справді, їх гідроксиди є більш слабкими основами, ніж гідроксиди лужних металів. Друга відмінність обумовлена тим, що у Cu, Ag, Au останній шар є 18-електронним ($s^2p^6d^{10}$), тобто містить *d*-електрони, які слабше зв'язані з ядром, ніж *s* і *p*-електрони передостанніх шарів електронних оболонок лужних металів. Тому елементи побічної підгрупи можуть проявляти ступені окиснення більші, ніж +1. Наприклад, у водних розчинах для цих елементів характерні такі ступені окиснення: Cu^{+1} , Cu^{+2} , Ag^{+1} , Au^{+3} .

$\text{Cu}(\text{OH})_2$ є слабкою основою, володіє слабо вираженими амфотерними властивостями. $\text{Au}(\text{OH})_3$ – амфотерна сполука з перевагою кислотних властивостей (збільшення заряду і викликане цим зменшення розміру E^{+3} привело до зміцнення зв'язку (-E –O).

2.4.2. Друга група періодичної таблиці елементів. Для всіх лужноземельних елементів цієї групи характерний ступінь окиснення +2. Атоми елементів головної підгрупи (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) мають на зовнішньому шарі два *s*-електрони. Елементи цієї підгрупи поступаються за розмірами лужним металам (атоми останніх мають більші розміри). Хоча у зв'язку із зростанням атомних радіусів Ca, Sr, Ba, і Ra є сильнішими відновниками. Іони Be^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} і Ra^{2+} , будучи аналогами іонів підгрупи літію, мають конфігурацію атомів благородних газів, але відрізняються від E^{+} зарядом і меншими радіусами. Тому їх гідроксиди слабші за гідроксиди лужних металів. Ріст радіусів іонів у ряді Be^{2+} і Ra^{2+} приводить до того, що якщо $\text{Be}^{2+}(\text{OH})_2$ – амфотерна сполука, а $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – слабка основа, то $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – сильна основа, а $\text{Ba}(\text{OH})_2$ є дуже сильна основа, добре розчинна у воді.

Елементи побічної підгрупи є більш слабкими відновниками, ніж елементи основної підгрупи, оскільки їх атоми мають приблизно невеликі радіуси. Радіуси іонів Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} менші від радіусів іонів сусідніх з ними елементів головної підгрупи. Тому гідроксиди цих металів є слабкими основами. $\text{Zn}(\text{OH})_2$ – амфотерна сполука; амфотерні властивості $\text{Cd}(\text{OH})_2$ виражені слабо. Оскільки елементи побічної підгрупи 2-групи є останніми *d*-елементами (вони завершують вставні декади), то у їх властивостях проявляються деякі риси подібності з елементами підгрупи Ca.

2.4.3. Третя група періодичної таблиці елементів. Для елементів підгрупи бору (за включенням талію) характерний ступінь окиснення +3.

Відбувається подальше ослаблення основних властивостей (від I групи до II, від II до III). Якщо LiOH – основа, а $\text{Be}(\text{OH})_2$ – амфотерна сполука, то $\text{B}(\text{OH})_3$ – кислота. Таким чином, при переході до третьої групи ми вперше зустрічаємося з кислотою (цим бор відрізняється від інших елементів III групи) та з ізополікислотами, які характерні для бору. У відповідності зі збільшенням радіусів іонів елементів в ряду $\text{Al}(\text{OH})_3$ – $\text{Ti}(\text{OH})_3$ відбувається посилення основних властивостей.

Для талію характерний ступінь окиснення +1, при чому TlOH є сильною основою. Це пояснюється тим, що для Tl більш міцними є сполуки, у яких атом зберігає електрони на s-орбіталі. Для In і тим більше для Ga це не характерно. Тому Ga^+ – дуже сильний відновник, а Tl^{3+} – сильний окисник. TlOH є сильною основою, що пояснюється значним розміром іона Tl^+ і малим його зарядом.

Для елементів побічної підгрупи (Sc, Y, La, Ac) також характерні ступені окиснення +3, і їм відповідають сполуки $\text{E}(\text{OH})_3$. Атоми Sc, Y, La, і Ac не є електронними аналогами. Всі вони мають електронну будову атомів благородних газів. Тому зміна властивостей сполук при переході від B до Ac є більш закономірною, ніж при переході від B до Tl: $\text{B}(\text{OH})_3$ – $\text{Al}(\text{OH})_3$ – $\text{Sc}(\text{OH})_3$ – $\text{Y}(\text{OH})_3$ – $\text{La}(\text{OH})_3$ – $\text{Ac}(\text{OH})_3$. Тут посилюються основні властивості. Якщо $\text{Sc}(\text{OH})_3$ є слабкою основою, то $\text{La}(\text{OH})_3$ – дуже сильна основа. Більші радіуси іонів La^{3+} , Ac^{3+} роблять зв'язок E–O слабшим, що наближує їх гідроксиди по силі до гідроксидів основної підгрупи другої групи [5].

Елементи сімейства лантаноїдів дуже схожі один на одного за властивостями. Для них найбільш характерний ступінь окиснення +3, для Ce також +4. Гідроксиди лантаноїдів $\text{E}(\text{OH})_3$, як правило, не амфотерні. Їх основні властивості слабнуть від Ce до Lu. Це пов'язано із зменшенням радіусів іонів (лантаноїдне стиснення).

Актиноїди проявляють різні ступені окиснення від +2 до +7. Зі збільшенням порядкового номера все більш характерним стає ступінь окиснення +3. Для Th властивий ступінь окиснення +4. $\text{Th}(\text{OH})_4$ є амфотерною основою. Це пояснюється більшою величиною радіуса іона Th^{4+} . Найбільш прийнятним ступенем окиснення для U є +6. Він утворює сполуку $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ – гідроксид ураніла. Це – амфотерна сполука, вона може реагувати як з кислотами, так і з лугами.

2.4.4. Четверта група періодичної таблиці елементів. Якщо для елементів підгрупи бору основним ступенем окиснення був +3 і тільки у деяких випадках +1, то для елементів підгрупи карбону (C, Si, Ge, Sn, Pb) у відповідності до будови зовнішнього електронного шару характерні два ступені окиснення: +2 і +4. Перша відповідає відновним властивостям, друга – окисним. При переході від C до Pb ступінь окиснення +2 робиться все більш характерним, у зв'язку з чим збільшується і стійкість речовин, які містять E^{+2} . Для C і Si ступінь окиснення +2 проявляється у великій кількості сполук (CO , SiO) та ще частіше для C і Si характерний ступінь окиснення +4 (CO_2 , SiO_2 , всі органічні сполуки). $\text{Ge}(\text{OH})_2$, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, $\text{Pb}(\text{OH})_2$ – амфотерні сполуки. Їх основні властивості збільшуються від Ge до Pb.

Через те що, $r_{e+4} < r_{e+2}$, то зв'язок $E^{+4}-O$ міцніший, ніж зв'язок $E^{+2}-O$. Тому сполуки, які містять $E^{+4}-O-N$ групу, проявляють кислотні властивості. Карбон зі ступенем окиснення +4 утворює карбонатну кислоту H_2CO_3 . Це дуже слабка кислота. Ще слабшими є кислоти H_2SiO_3 , $H_2[Ge(OH)_6]$, $H_2[Sn(OH)_6]$ і $H_2[Pb(OH)_6]$. Координаційне число у цьому ряду речовин зростає від 3 (для C^{+4}) до 6 (для Pb^{+4}). Всі ці сполуки малостійкі. Вони розкладаються з відщепленням води, проте досить стійкі їх солі.

Бор утворює ряд водневих сполук, але це не характерно для інших елементів третьої групи. У четвертій групі утворення водневих сполук властиве всім елементам, проте їх стійкість у підгрупах різко падає. Так, якщо карбон утворює дуже велику кількість водневих сполук, то для кремнію їх відомо небагато, для германію – їх кілька, для олова – два. Для елементів побічної підгрупи (Ti, Zr, Hf) характерним ступенем окиснення є +4. Сполуки $E(OH)_4$ – амфотерні, їх кислотні властивості при переході від Ti до Hf слабнуть.

2.4.5. П'ята група періодичної таблиці елементів. Для елементів головної підгрупи (N, P, As, Sb, Bi), зовнішній електронний шар яких має конфігурацію s^2p^3 , вже характерні три ступені окиснення: +5, +3 і -3.

Ступінь окиснення +5 при переході від нітрогену до фосфору стає стійкішим, а потім стійкість E^{+5} зменшується. Формули сполук: HNO_3 , H_3PO_4 (а також $H_4P_2O_7$, $(HPO_3)_3$), H_3AsO_4 $H[Sb(OH)_6]$). Як видно, координаційне число при переході від нітратної кислоти до сурм'яної зростає від 3 до 6. HNO_3 є сильним окисником.

Ступінь окиснення +3 при переході від нітрогену до вісмуту стає все більш стійкішим. Основний характер сполук посилюється, а кислотний послаблюється: HNO_2 і H_3PO_4 – кислоти, H_3AsO_3 – амфотерна сполука переважно з кислотними властивостями; $Sb(OH)_3$ – амфотерна сполука переважно з основними властивостями, $Bi(OH)_3$ – основний гідроксид. Ці сполуки можуть проявляти окисні і відновні властивості.

Водневі сполуки вказаних елементів мають формулу $E^{-3}H_3$. Ці сполуки – відновники. Відновлююча здатність по підгрупі зростає. Для V, Nb і Ta, які складають побічну групу, характерний ступінь окиснення +5. Вони утворюють слабкі кислоти HEO_3 , і їх сила зменшується від V до Ta.

2.4.6. Шоста група періодичної таблиці елементів. Ступенем окиснення елементів головної підгрупи S, Se, Te і Po у відповідності з електронною конфігурацією зовнішнього шару є +6, +4 і -2. Оксиген переважно має ступінь окиснення -2.

Сполуки, які містять E^{+6} , мають формули H_2SO_4 , H_2SeO_4 і H_6TeO_6 . Таким чином, при переході від селену до телуру відбувається збільшення координаційного числа від 4 до 6. Це обумовило збільшення радіусів у ряду $S^{+6}-Se^{+6}-Te^{+6}$. H_2SO_4 і H_2SeO_4 – сильні кислоти. H_2TeO_4 – слабка кислота.

Окислювальна активність зростає при переході від H_2SO_4 до H_2SeO_4 і зменшується при переході до H_6TeO_6 .

Сполуки, які містять E^{+4} , мають формулу H_2EO_3 і є кислотами середньої сили. В ряду $H_2SO_4-H_2SeO_4-H_6TeO_6$ відбувається ослаблення кислотних

властивостей, у телурної кислоти з'являються ознаки амфотерності. Якщо H_2SO_3 – достатньо сильний відновник, то для H_2TeO_3 характерна поява окисних властивостей.

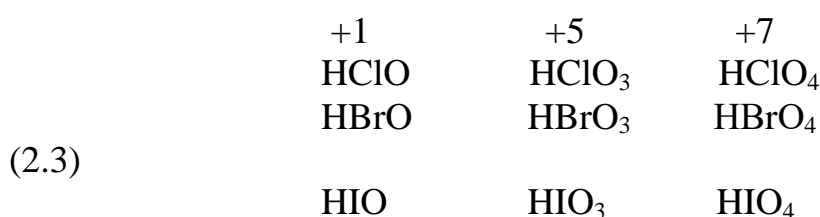
Водневі сполуки E^{-2}H_2 можуть дисоціювати з відщепленням іонів гідрогену. У відповідності до збільшення радіусів іонів кислотні властивості підсилюються при переході від H_2S до H_2Te . H_2S , H_2Se і H_2Te – сильні відновники, їх відновна здатність збільшується від H_2S до H_2Te .

Елементи побічної підгрупи Cr, Mo, W утворюють сполуки, які відповідають ступеням окиснення від +2 до +6. Прості сполуки мають формулу H_2EO_4 . Всі вони є кислотами. В ряду H_2CrO_4 – H_2MoO_4 – H_2WO_4 сила кислот зменшується. Крім того, для ступеня окиснення +6 відомо багато ізополісполук ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). H_2CrO_4 , $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ і їх солі – сильні окисники. Окисна здатність сполук E^{+6} у підгрупі падає. Радіус іона Cr^{+3} (0,63 Å) близький до радіуса іона Al^{3+} (0,51 Å). Цим можна пояснити те, що $\text{Cr}(\text{OH})_3$ є амфотерною сполукою, як $\text{Al}(\text{OH})_3$.

2.4.7. Сьома група періодичної таблиці елементів. Головна підгрупа цієї групи містить галогени – елементи F, Cl, Br, I, At. Вільні галогени - сильні окисники. Перший елемент підгрупи галогенів – флуор. Він є найсильнішим окисником і значно відрізняється від інших елементів підгрупи. F може проявляти тільки один ступінь окиснення -1. HF у водному розчині є кислотою середньої сили.

Характерним для хлору, брому і йоду ступенем окиснення також є -1. Але ці елементи можуть проявляти й інші ступені окиснення. У водному розчині HE – кислоти. Із збільшенням r_e їх сила зростає від HCl до HI. Ці кислоти реагують як відновники.

Крім ступеня окиснення +1, хлор, бром і йод утворюють сполуки з позитивними ступенями окиснення, схема (2.3) Найважливішими серед них є:



Стійкість кислот зростає із підвищенням ступеня окиснення і при переході від Cl до I. По вертикалі сила кислот зменшується, по горизонталі – зростає. Це зростання найзначніше для кислот хлору. Дійсно, якщо HIO амфотерна сполука, то HClO_4 – найсильніша з усіх відомих кислот.

Гідроген може приєднуватись до галогенів. Адже іон H^+ як і іони галогенів (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , At^-) ізоелектронні атомам благородних газів (відповідно He, Ne, Ar, Kr, Xe Rn).

Елементи побічної підгрупи Mn, Tc, Re, які характеризуються електронною конфігурацією $(n-1)s^2p^6d^5ns^2$, мають багато ступенів окиснення від +2 до +7.

Для мангану найбільш характерні +2, +4, +6 і +7. Їм відповідають сполуки $Mn^{+2}(OH)_2$, $Mn^{+4}(OH)_4$, $H_2Mn^{+6}O_4$, $HMn^{+7}O_4$. При підвищенні ступеня окиснення підсилюється кислотний характер сполук: $Mn(OH)_2$ – основа, $Mn(OH)_4$ – дуже слабка основа із слабо вираженими амфотерними властивостями, H_2MnO_4 і $HMnO_4$ – кислоти. $HMnO_4$ легко розпадається на Mn_2O_7 і H_2O .

H_2MnO_4 також є малостійкою сполукою, але її солі достатньо стійкі. У ряду $Mn^{+2}-Mn^{+4}-Mn^{+6}-Mn^{+7}$ підсилюються окисні і послаблюються відновні властивості: $Mn^{+2}(OH)_2$ легко окислюється, тобто є відновником, а солі $HMnO_4$ – дуже сильні окисники. Для Те і Ре найхарактернішим ступенем окиснення є +7. Відповідні сполуки мають формули HEO_4 . Сила кислот і їх окисна здатність в рядах $H_2MnO_4-H_2TcO_4-H_2ReO_4$ і $HMnO_4-HTcO_4-HReO_4$ спадає.

2.4.8. Восьма група періодичної таблиці елементів. Головну підгрупу VIII групи утворюють благородні гази He, Ne, Ar, Kr, Xe і Rn. Міцність сполук благородних газів зростає із збільшенням їх порядкового номера. Найбільш вивчені сполуки ксенону, якому властиві ступені окиснення +2, +4, +6 і +8. Їм відповідають сполуки XeF_2 , $XeOF_2$, XeO_3 , $Na_4XeO_6 \cdot 6H_2O$. Вони стійкі і можуть існувати при кімнатній температурі.

Побічна підгрупа VIII групи може бути розбита на дві частини: елементи сімейства заліза (Fe, Co, Ni) і сімейства платинових металів (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Ступінь окиснення коливається від +2 до +8.

Для Fe, Co, Ni характерні ступені окиснення +2 і +3, при переході від Fe до Ni сполуки із ступенем окиснення +3 стають менш стійкими. $E(OH)_2$ є амфотерними основами, $E(OH)_3$ – дуже слабкі основи зі слабо вираженими амфотерними властивостями. В ряду $Fe^{+2}-Co^{+2}-Ni^{+2}$ падає відновлювальна здатність, а в ряду $Fe^{+3}-Co^{+3}-Ni^{+3}$ спадає окиснювальна здатність.

Для заліза відомий також ступінь окиснення +6. Йому відповідає сполука H_2FeO_4 . Ця кислота є нестійкою. У ряду $Fe^{+2}-Fe^{+3}-Fe^{+6}$ відбувається підсилення окисної здатності, особливо при переході від ступеня окиснення +3 до ступеня окиснення +6.

Для платинових металів відома велика кількість ступенів окиснення. Для платини характерні +2 і +4. Гідроксид $Pt(OH)_2$ неамфотерний. Сполука $Pt(OH)_4$ амфотерна, реагує як з кислотами, так і з лугами. Найвищий ступінь окиснення +8 відома тільки для Ru і Os і проявляється в сполуках RuO_4 і OsO_4 .

Можна розглядати зміни у властивостях по трьох підгрупах, тобто по вертикалі. Так в ряду $Fe^{+6}-Ru^{+6}-Os^{+6}$ відбувається різке ослаблення окисних властивостей: якщо K_2FeO_4 – дуже сильний окисник ($Fe^{+6} \rightarrow Fe^{+3}$), то $KRuO_4$ – легко відновлюється до RuO_2 , а K_2OsO_4 легко окиснюється до OsO_4 .

Якщо розглядати будь-який один ступінь окиснення, то у кожній підгрупі зверху вниз підсилюються основні і послаблюються кислотні властивості. При зростанні ступеня окиснення даного елемента, навпаки, послаблюються основні його властивості і підсилюються кислотні. При переході до груп з великим порядковим номером зростає здатність до появи різних ступенів окиснення, в тому числі негативних. Збільшення варіації

ступенів окиснення проявляється у зростанні ймовірності проходження окисно-відновних реакцій і в збільшенні їх різноманітності.

При переході від I до VII групи різниця у властивостях елементів головної і побічної підгруп послаблюється, потім посилюється і стає значною. Але ця різниця велика для нижчих ступенів окиснення і є незначною для вищих. Наприклад, хлор ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$) і манган ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$) не мають нічого спільного, неоднакові і властивості сполук Cl^+ ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$) і Mn^{+2} ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$), але сполуки Cl^{+7} ($1s^2 2s^2 2p^6$) і Mn^{+7} ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$) повинні володіти схожими властивостями, як і є в дійсності [1].

Висновки

1. Кислотою називається кисневмісна сполука, яка при дисоціації у водному середовищі дає іони H^+ . Основою називається речовина, яка містить групу OH і дисоціює у воді з утворенням гідроксид-іонів OH^- .

2. Різна здатність речовин до розпаду на іони характеризується їх ступенем дисоціації у розчині. Ступінь дисоціації (α) – це відношення числа молекул, які розпалися на іони, до загального числа молекул. Ступінь дисоціації залежить від концентрації розчиненої речовини, від температури та природи розчинника.

3. В залежності від ступеня дисоціації кислота буває сильною, слабкою або середньої сили. Ці ж терміни використовуються і для основ. Кислоту умовно можна розрахувати: сильна, якщо в 0,1 М розчині $\alpha > 30\%$, слабка – якщо в розчині тієї ж концентрації $\alpha < 3\%$. Для кислоти середньої сили в 0,1 М розчині $30\% > \alpha > 3\%$.

4. Сполуки, які здатні дисоціювати і як кислоти, і як основи, називаються амфотерними.

5. Кислоти, які містять ланцюги $-E-O-E-$ (у яких атоми елемента чергуються з атомами кисню), називаються ізополікислотами, а які містять ланцюги $-E_1-O-E_2-$ – називаються гетерополікислотами.

6. Схема Косселя зображує групу атомів в сполуці $E-O-H$, що представлені у вигляді сфер, радіуси яких відповідають радіусам їх іонів. Їх взаємодія визначається законом Кулона. Радіус іона гідрогену (протона) дуже малий в порівнянні з радіусами іона елемента E^{+n} та іона кисню. Припускають, що відстань між іонами гідрогену і центром іона кисню дорівнює радіусу іона кисню.

7. Напрямок дисоціації сполуки, яка містить групу $E-O-H$, залежить від відносної міцності зв'язків $E-O-$ і $-O-H$. Міцність хімічного зв'язку визначають енергією, яку потрібно затратити для того, щоб розірвати даний зв'язок. Якщо міцніший зв'язок $E-O-$, то при дисоціації розривається зв'язок $-O-H$, тобто відщеплюється іон гідрогену, і сполука виступає у ролі кислоти. Якщо міцніший зв'язок $-O-H$, то при дисоціації розривається зв'язок $E-O-$, і відщеплюється іон OH^- . Речовина являється основою. Якщо зв'язки $E-O-$ і $-O-H$ приблизно однакові за міцністю, то сполуки є амфотерними.

8. Згідно схеми Косселя зв'язок E–O- тим міцніший, чим більший заряд і чим менший радіус іона елемента E. Збільшення заряду і зменшення радіуса іона елемента ослаблює зв'язок -O–H. Збільшення ступенів окиснення елемента і зменшення радіуса іона елемента приводить до підсилення кислотного характеру сполуки, а зменшення ступенів окиснення і збільшення радіуса іона підсилюють основні властивості речовини. Отже, сильні основи утворюються елементами головних підгруп, які знаходяться в лівій частині періодичної системи-лужні і лужноземельні метали. Аналогічні уявлення відповідають сполукам, які містять зв'язок E–H. Схема Косселя є умовною, наближеною, проте вона дозволяє не тільки систематизувати матеріал за властивостями сполук, але і здійснити різні прогнози.

9. Зв'язок O–H не є іонним, і відстань між центрами атомів оксигену й гідрогену ніколи не дорівнює 1,32 А. Міцність зв'язків зростає із зменшенням міжатомних віддалей і зі збільшенням ступенів окиснення. Чим більше електронів бере участь в утворенні зв'язку, тим він є міцнішим.

10. Перша група складається з підгруп літію (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) і купруму (Cu, Ag, Au). Літій, нітроген, калій, рубідій, цезій і францій в сполуках проявляють ступінь окиснення +1. Атоми цих елементів легко віддають єдиний електрон зовнішнього шару, тому вони є сильними відновниками. Найбільш сильним відновником є францій. Лужні метали утворюють сполуки E⁺–O–H, які є добре розчинними основами – лугами. Це обумовлено малою величиною зарядів іонів і великими радіусами. Часто до 1-ї групи відносять і гідроген, який є, так як і лужні метали, s – елементом. У Cu, Ag, Au останній шар є 18-електронним ($s^2p^6d^{10}$), тобто містить d-електрони, які слабше зв'язані з ядром, ніж s і p-електрони передостанніх шарів електронних оболонок лужних металів. Тому елементи побічної підгрупи можуть проявляти ступені окиснення більші, ніж +1.

11. Для всіх лужноземельних елементів II групи характерний ступінь окиснення +2. Атоми елементів головної підгрупи (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) мають на зовнішньому шарі два s-електрони. Елементи цієї підгрупи поступаються за розмірами лужним металам. Гідроксиди Ca, Sr, Ba, і Ra слабші за гідроксиди лужних металів. Ріст радіусів іонів у ряді Be²⁺ і Ra²⁺ приводить до того, що якщо Be²⁺(OH)₂ – амфотерна сполука, а Mg(OH)₂ – слабка основа, то Ca(OH)₂ – сильна основа, а Ba(OH)₂ є дуже сильна основа, добре розчинна у воді. Елементи побічної підгрупи є більш слабкими відновниками, ніж елементи основної підгрупи, оскільки їх атоми мають приблизно невеликі радіуси.

12. Зі збільшенням радіусів іонів елементів в ряду Al(OH)₃ – Ti(OH)₃ відбувається посилення основних властивостей. Для елементів побічної підгрупи (Sc, Y, La, Ac) також характерні ступені окиснення +3, їм відповідають сполуки E(OH)₃. Атоми Sc, Y, La, і Ac не є електронними аналогами. Всі вони мають електронну будову атомів благородних газів. Тому зміна властивостей сполук при переході від В до Ас є більш закономірною, ніж

при переході від В до Тl: $B(OH)_3 - Al(OH)_3 - Sc(OH)_3 - Y(OH)_3 - La(OH)_3 - Ac(OH)_3$. Тут посилюються основні властивості.

13. Елементи сімейства лантаноїдів дуже схожі за властивостями. Для них найбільш характерний ступінь окиснення +3, для Се також +4. Гідроксиди лантаноїдів $E(OH)_3$, як правило, не амфотерні. Їх основні властивості слабнуть від Се до Lu. Це пов'язано із зменшенням радіусів іонів (лантаноїдне стиснення). Актиноїди проявляють ступені окиснення від +2 до +7. Зі збільшенням порядкового номера все більш характерним стає ступінь окиснення +3.

14. Для елементів підгрупи карбону (C, Si, Ge, Sn, Pb) у відповідності до будови зовнішнього електронного шару характерні два ступені окиснення: +2 і +4. Перша відповідає відновним властивостям, друга – окисним. При переході від C до Pb ступінь окиснення +2 робиться все більш характерним, у зв'язку з чим збільшується і стійкість речовин, які містять E^{+2} . У четвертій групі утворення водневих сполук властиве всім елементам, проте їх стійкість у підгрупах різко падає. Для елементів побічної підгрупи (Ti, Zr, Hf) характерним ступенем окиснення є +4. Сполуки $E(OH)_4$ – амфотерні, їх кислотні властивості при переході від Ti до Hf слабнуть.

15. Для елементів головної підгрупи (N, P, As, Sb, Bi), для зовнішнього електронного шару, який має конфігурацію s^2p^3 , вже характерні три ступені окиснення: +5, +3 і -3. Ступінь окиснення +5 при переході від нітрогену до фосфору стає стійкішим, а потім стійкість E^{+5} зменшується. Координаційне число при переході від нітратної кислоти до сурм'яної зростає від 3 до 6. HNO_3 є сильним окисником. Ступінь окиснення +3 при переході від нітрогену до бісмуту стає все більш стійкішим. Водневі сполуки вказаних елементів мають формулу $E^{-3}H_3$. Ці сполуки – відновники. Відновлююча здатність по підгрупі зростає. Для V, Nb і Ta, які складають побічну групу, характерний ступінь окиснення +5. Вони утворюють слабкі кислоти HEO_3 , і їх сила зменшується від V до Ta.

16. Ступенем окиснення елементів головної підгрупи S, Se, Te і Po у відповідності з електронною конфігурацією зовнішнього шару є +6, +4 і -2. Окисген переважно має ступінь окиснення -2. При переході від селену до телуру відбувається збільшення координаційного числа від 4 до 6. Це обумовлено збільшенням радіусів у ряду $S^{+6}-Se^{+6}-Te^{+6}$. Сполуки, які містять E^{+4} , мають формулу H_2EO_3 і є кислотами середньої сили. Водневі сполуки $E^{-2}H_2$ можуть дисоціювати з відщепленням іонів гідрогену. У відповідності до збільшення радіусів іонів кислотні властивості підсилюються. Елементи побічної підгрупи, Cr, Mo, W утворюють сполуки, яким відповідають ступені окиснення від +2 до +6. Для ступеня окиснення +6 відомо багато ізополісполук ($H_2Cr_2O_7$). Окисна здатність сполук з E^{+6} у підгрупі падає.

17. Головна підгрупа VII групи містить галогени – елементи F, Cl, Br, I, At. Вільні галогени - сильні окисники. Флуор є найсильнішим окисником і значно відрізняється від інших елементів підгрупи. F може проявляти тільки один ступінь окиснення -1. HF у водному розчині є кислотою середньої сили.

Характерним для хлору, бромю і йоду ступенем окиснення також є -1. Але ці елементи можуть проявляти й інші ступені окиснення. У водному розчині HE – кислоти. Із збільшенням r_e їх сила зростає від HCl до HI. Ці кислоти реагують як відновники. Стійкість кислот зростає із підвищенням ступеня окиснення і при переході від Cl до I. По вертикалі сила кислот зменшується, по горизонталі – зростає. Елементи побічної підгрупи Mn, Tc, Re, які характеризуються електронною конфігурацією $(n-1)s^2p^6d^5ns^2$, мають багато ступенів окиснення від +2 до +7.

18. Головну підгрупу VIII групи утворюють благородні гази He, Ne, Ar, Kr, Xe і Rn. Міцність сполук благородних газів зростає із збільшенням їх порядкового номера. Найбільш вивчені сполуки ксенону, якому властиві ступені окиснення +2, +4, +6 і +8. Побічна підгрупа VIII групи може бути розбита на дві частини: елементи сімейства заліза (Fe, Co, Ni) і сімейства платинових металів (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt). Ступінь окиснення коливається від +2 до +8. В ряду $Fe^{+2}-Co^{+2}-Ni^{+2}$ падає відновлювальна здатність, а в ряду $Fe^{+3}-Co^{+3}-Ni^{+3}$ спадає окиснювальна здатність. В ряду $Fe^{+6}-Ru^{+6}-Os^{+6}$ відбувається різке ослаблення окисних властивостей.

19. Якщо розглядати будь-який один ступінь окиснення, то у кожній підгрупі зверху вниз підсилюються основні і послаблюються кислотні властивості. При зростанні ступеня окиснення даного елемента, навпаки, послаблюються основні його властивості і підсилюються кислотні. При переході до груп з великим порядковим номером зростає здатність до появи різних ступенів окиснення, в тому числі негативних.

Рекомендована література

Основна

1. Курта С.А. Будова речовини, навчально-методичний посібник, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника м.Івано-Франківськ-Калуш, 2007 р., 162 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.. № 25395, від 20.08.2008р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
2. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 599 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.
3. Курта С.А. Хімія і технологія хлорорганічних сполук. Монографія. Видавництво “Плай” ЦІТ ПНУ, опуб. 12.03.2009 р., -262 с. тираж 300 шт., 76000, м. Івано-Франківськ, вул. С. Бандери 1, свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2009 р.

4. Курта С.А., Курганський В.С. Хімія та технологія високомолекулярних речовин, навчально-методичний посібник, м.Івано-Франківськ, ВДВ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2006 р., -132 с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25394 від 20.08.2008р. Міністерство освіти і науки України, державний департамент інтелектуальної власності.
5. Алесковский В.М. Хімія твердого тіла. М. 1987.-205с. “Химия”, 1982

Допоміжна

6. М.Х.Карапетьянц, С.Н.Дракин. Строения вещества. Учб. Пос. Для вузов.3-т из.. М. Высшая школа, 1978.-304с.
7. Інструкції до лабораторних робіт з курсу органічної хімії. Кафедра хімії ПНУ. 2016 р. 58с.

1.

Завдання для самоконтролю

Питання 1. Поняття кислот, основ та амфотерних сполук. Навести приклади.

Питання 2. Ступінь дисоціації. Сильні, слабкі та середні кислоти.

Ізополікислоти та гетерополікислоти.

Питання 3. Залежність сили кислот і основ від заряду і радіуса іона, схема Косселя.

Питання 4. Електронна будова, кислотно-основні і окисно-відновні властивості елементів та їх сполук першої групи періодичної таблиці елементів. Спільні та відмінні ознаки Гідрогену та лужних металів, галогенів.

Питання 5. Друга група періодичної таблиці елементів. Електронна будова та властивості елементів головної та побічної підгруп.

Питання 6. Третя група періодичної таблиці елементів. Електронна будова та властивості елементів головної та побічної підгруп. Особливості елементів сімейства актиноїдів та лантаноїдів.

Питання 7. Четверта група періодичної таблиці елементів. Електронна будова та кислотно-основні властивості елементів головної та побічної підгруп. Водневі сполуки Бору та елементів четвертої групи.

Питання 8. П'ята група періодичної таблиці елементів. Електронна будова та кислотно-основні властивості елементів головної та побічної підгруп. Водневі сполуки елементів п'ятої групи та їх відновні властивості.

Питання 9. Шоста група періодичної таблиці елементів. Електронна будова та кислотно-основні властивості елементів головної та побічної підгруп. Водневі сполуки елементів шостої групи та зміна їх відновних властивостей у відповідності зі зміною іонного радіусу елементів.

Питання 10. Сьома група періодичної таблиці елементів. Електронна будова та кислотно-основні властивості елементів головної та побічної підгруп. Зміна сили та стійкості кислот у відповідності зі зміною іонного радіуса і ступеня окиснення елементів. Зв'язок між електронною будовою Флуору та його єдиним характерним ступенем окиснення.

Питання 11. Восьма група періодичної таблиці елементів. Електронна будова та властивості елементів. Міцність сполук благородних газів. Елементи сімейства Феруму та Платини побічної VIII підгрупи, їх ступені окиснення та властивості.

Питання 12. Зміна властивостей елементів головної і побічної підгруп при переході від I до VII групи.

Практичні завдання

1. Наведіть приклад ізоелектронних іонів, які мають подібну структуру зовнішнього електронного шару до іона хлору Cl^{-1} , як змінюється їх радіус? Розмістіть елементи за мірою зростання їх атомного радіуса: Se, O, S, Te, Co, Mn, Ti, Sc. Назвіть і приведіть приклади ступенів окиснення, валентності і координаційного числа: галогенів та Ti, Na, N, O, S.

2. Розмістіть елементи в порядку зростання їх електронегативності: Cl, O, Br, Se, P, Si.

3. Розмістіть в ряд зростання радіусів іонів: C^{+4} , Be^{+2} , U^{+2} , N^{-5} , B^{-3} , а також окремо Cl^{-1} , P^{+5} , Mg^{+2} , Al^{+3} , Si^{+4} .

4. Вкажіть довжину і міцність (енергію розриву) зв'язків: C-H; C-Cl; C-C; O-C; C=C; O-H.