

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

ХІМІЯ

У СФЕРІ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ

Підручник

Затверджено до друку і використання в освітньому процесі
вченою радою НУЦЗ України

Харків 2021

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ УКРАЇНИ

ХІМІЯ
У СФЕРІ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ

Підручник

Затверджено до друку і використання в освітньому процесі
вченою радою НУЦЗ України

Харків 2021

Авторський колектив:

- О. О. Кіреєв, доктор технічних наук, доцент – глави 3-6;
Ю. К. Гапон, кандидат технічних наук – глави 5-6;
М. А. Чиркіна, кандидат технічних наук, доцент – глави 6-7;
О. В. Христич, кандидат технічних наук – глави 1-2;
В. В. Дейнека, кандидат технічних наук, доцент – глави 2-3.

Рецензенти: доктор технічних наук, доцент **А. М. Корогодська**, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»; кандидат хімічних наук, доцент **В. Александров**, завідувач кафедри харчових та хімічних технологій Української інженерно-педагогічної академії; кандидат технічних наук, доцент **С. Р. Артем'єв**, завідувач кафедри охорони праці та техногенно-екологічної безпеки.

Затверджено до друку і використання в навчальному процесі
вченою радою НУЦЗ України
(протокол від 25.02.2021 № 6)

Кіреєв О.О.

Хімія у сфері цивільного захисту: підручник. Для здобувачів вищої освіти / О. О. Кіреєв, Ю. К. Гапон, М. А. Чиркіна, та інш. – Х.: НУЦЗУ, 2021. – 380 с.

Підручник «Хімія у сфері цивільного захисту» призначений для здобувачів вищої освіти денної та заочної форми навчання, що навчаються за освітньо-професійними програмами: «Пожежна безпека», «Пожежогасіння та аварійно-рятувальні роботи», «Цивільний захист», «Екологічна безпека», «Охорона праці», «Радіаційний та хімічний захист». У підручнику викладено основні теоретичні положення, вправи для практичного застосування та самостійної роботи, лабораторний практикум та основні довідкові матеріали, необхідні для вивчення хімії.

ЗМІСТ

Вступ	8
Розділ 1 Будова атома. Періодичний закон. Хімічний зв'язок	9
Тема 1.1 Основні поняття та закони хімії.....	9
1.1.1 Предмет хімії	9
1.1.2 Історія розвитку хімії.....	10
1.1.3 Основні поняття та закони хімії	11
Приклади розв'язання типових задач за темою 1.1.	17
Завдання для самоконтролю за темою 1.1	19
Тема 1.2 Будова атома.....	21
1.2.1 Будова атома, атомне ядро	21
1.2.2 Квантово – механічні уявлення. Квантові числа	27
1.2.3 Порядок заповнення атомних орбіталей. Будова електронних оболонки.....	32
1.2.4 Теорія кварків. Кварки – елементарні частинки і фундаментальні складові матерії.....	36
Приклади розв'язання типових задач за темою 1.2	38
Завдання для самоконтролю за темою 1.2	40
Тема 1.3 Періодичний закон та періодична система Д.І. Менделєєва.....	42
1.3.1 Історія відкриття періодичного закону Д.І. Менделєєва	42
1.3.2 Періодична система елементів.....	44
1.3.3 Залежність властивостей елементів від положення в періодичній системі	46
1.3.4 Значення періодичного закону і періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва.....	48
Приклади розв'язання типових задач за темою 1.3	50
Завдання для самоконтролю за темою 1.3	53
Тема 1.4 Хімічний зв'язок.....	54
1.4.1 Типи хімічного зв'язку	54
1.4.2 Ковалентний зв'язок. Метод валентних зв'язків	54
1.4.3 Іонний зв'язок.....	63
1.4.4 Металічний зв'язок	65
1.4.5 Сили міжмолекулярної взаємодії. Водневий зв'язок	66
1.4.6 Агрегатний стан речовини	69
Приклади розв'язання типових задач за темою 1.4	72
Завдання для самоконтролю за темою 1.4.	74
Розділ 2 Основи хімічної термодинаміки	75
2.1 Основи хімічної термодинаміки.....	75
2.1.1 Поняття хімічної термодинаміки.....	75
2.1.2 Внутрішня енергія та ентальпія. Перший закон термодинаміки	75
2.1.3 Термохімія. Закон Гесса	76
2.1.4. Ентропія та енергія Гіббса. Умови самочинного перебігу хімічних реакцій	79
Приклади розв'язання типових задач за темою 2.1	82

Завдання для самоконтролю за темою 2.1	84
2.2 Хімічна кінетика	85
2.2.1 Основні поняття хімічної кінетики	85
2.2.2 Залежність швидкості реакції від концентрації. Закон діючих мас.....	86
2.2.3 Залежність швидкості реакції від температури. Правило Вант-Гоффа	87
2.2.4 Каталіз. Інгібітори горіння.....	88
2.2.5 Поняття про механізм реакцій. Ланцюгові реакції	89
2.2.6 Швидкість гетерогенних реакцій	89
2.2.7 Горіння та вибух	90
2.2.8 Константа хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє.....	91
2.2.9 Фазова рівновага	93
Приклади розв'язання типових задач за темою 2.2.....	94
Завдання для самоконтролю за темою 2.2.....	96
Лабораторні роботи за розділом 2.....	97
Лабораторна робота №1 Тема: Визначення теплових хімічних реакцій.....	97
Питання для домашньої підготовки.....	99
Лабораторна робота №2 Тема: Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин.....	100
Питання для домашньої підготовки.....	102
Лабораторна робота №3 Тема: Хімічна рівновага.....	103
Питання для домашньої підготовки.....	104
Розділ 3 Розчини. Колоїдні системи.....	105
Тема 3.1 Розчини.....	105
3.1.1 Типи розчинів	105
3.1.2 Способи вираження складу розчинів.....	106
3.1.3 Розчини електролітів та неелектролітів.....	107
3.1.4 Сила електролітів. Константа та ступінь дисоціації	108
3.1.5. Закони Рауля.....	109
3.1.6 Вода як розчинник, її значення в пожежогасінні	114
3.1.7 Іонні реакції та гідроліз	116
3.1.8 Добуток розчинності	119
Приклади розв'язання типових задач за темою 3.1	120
Завдання для самоконтролю за темою 3.1	121
Тема 3.2 Колоїдні системи	123
3.2.1. Поняття про колоїдні системи.....	123
3.2.2 Добування колоїдних систем.....	124
3.2.3 Адсорбція. Поверхнево-активні речовини	127
3.2.4 Аерозолі, пили, їх пожежна небезпечність і застосування в пожежній справі	128
3.2.5 Піни, їх застосування в пожежогасінні.....	129
3.2.6 Емульсії та суспензії.....	129
Приклади розв'язання типових задач за темою 3.2.....	130

Завдання для самоконтролю за темою 3.2	132
Лабораторна робота за розділом 3	134
Лабораторна робота № 4 Тема: Реакції в розчинах електролітів.....	134
Розділ 4 Основи електрохімії	136
Тема 4.1. Окисно–відновні процеси.....	136
4.1.1 Ступінь окиснення. Окиснення та відновлення.....	136
4.1.2 Типи окисно–відновних реакцій.....	137
4.1.3 Складання окисно–відновних реакцій	138
4.1.4 Основні окисники та відновники.....	138
4.1.5 Реакція горіння як окисно–відновний процес.....	139
4.1.6 Пожежна небезпечність окисників та відновників.....	140
Приклади розв’язання типових задач за темою 4.1	142
Завдання для самоконтролю за темою 4.1	144
Тема 4.2 Електрохімічні процеси. Хімічні джерела струму. Електроліз.....	146
4.2.1 Електродні потенціали та ЕРС. Рівняння Нернста	146
4.2.2. Термодинаміка нальванічного елемента. Напрямок протікання окисно–відновних реакцій.....	149
4.2.3 Хімічні джерела струму – гальванічний елемент, акумулятор, паливний елемент та їх застосування.....	151
4.2.4 Електроліз. Електродні процеси під час електролізу	153
4.2.5 Закони Фарадея.....	154
4.2.6 Практичне застосування електролізу	156
Приклади розв’язання типових задач за темою 4.2	156
Завдання для самоконтролю за темою 4.2	159
Тема 4.3. Корозія металів	161
4.3.1 Основні поняття. Основні типи корозії	161
4.3.2 Хімічна корозія. Вплив високих температур на корозію металів та стійкість металевих конструкцій.....	162
4.3.4 Методи захисту від корозії.....	164
4.3.5 Вплив факторів, що виникають під час пожежі, на корозію	166
Приклади розв’язання типових задач за темою 4.3	166
Завдання для самоконтролю за темою 4.3	169
Лабораторна робота за розділом 4	170
Лабораторна робота № 5 Тема: Окисно-відновні реакції.....	170
Розділ 5 Хімічні властивості неорганічних сполук	173
Тема 5.1 Хімія металів	173
5.1.1 Класифікація та номенклатура неорганічних сполук.....	173
5.1.2 Загальна характеристика металів	176
5.1.3 Методи одержання металів	177
5.1.4 Лужні та лужно-земельні метали.....	178
5.1.5 Легкі конструкційні метали (Be, Mg, Al, Ti)	180
5.1.6 Важкі конструкційні метали. Хімічні властивості заліза.....	181
5.1.7 Загальні властивості металів.....	183
5.1.8 Горіння металів.....	183

Приклади розв'язання типових задач за темою 5.1.....	187
Завдання для самоконтролю за темою 5.1.....	189
Тема 5.2 Хімія неметалів	191
5.2.1 Загальна характеристика неметалів	191
5.2.2 Хімічні властивості кисню. Самозаймання речовин при контакті з киснем повітря.....	192
5.2.3 Хімічні властивості водню, хімічні властивості води. Вода як засіб пожежогасіння, самозаймання речовин при контакті з водою.....	194
5.2.4 Хімічні властивості галогенів.....	196
5.2.5 Хімічні властивості сульфуру.....	197
5.2.6 Хімічні властивості нітрогену та фосфору.....	200
5.2.7 Хімічні властивості Карбону та Силіцію	203
5.2.8 Участь неметалів в процесі горіння	207
Завдання для самоконтролю за темою 5.2.....	209
Питання для самоконтролю за темою 5.2.....	210
Лабораторні роботи за розділом 5.....	212
Лабораторна робота № 6 Тема: Хімічні властивості металів	212
Лабораторна робота № 7. Тема: Хімічні властивості неметалів	215
Розділ 6 Хімія органічних сполук	220
Тема 6.1 Теорія хімічної будови органічних сполук.....	220
6.1.1 Загальні відомості. Теорія хімічної будови.....	220
6.1.2 Класифікація та номенклатура органічних речовин	222
6.1.3 Основні правила номенклатури аліфатичних та простих ароматичних сполук	224
6.1.4 Хімічний зв'язок в органічних сполуках.....	227
6.1.5 Електронні ефекти органічних сполук	232
Приклади розв'язання типових задач за темою 6.1.....	236
Завдання для самоконтролю за темою 6.1.....	241
Тема 6.2 Вуглеводні.....	244
6.2.1 Алкани (насичені вуглеводні). Хімічні властивості алканів.....	244
6.2.2 Алкени. Хімічні властивості.....	249
6.2.3 Алкіни. Хімічні властивості.....	255
6.2.4 Ароматичні вуглеводні. Будова та хімічні властивості.....	260
6.2.5 Пожежна небезпека вуглеводів	266
6.2.6 Галогенпохідні вуглеводнів, їх застосування у пожежній справі	266
Приклади розв'язання типових задач за темою 6.1.....	272
Завдання для самоконтролю за темою 6.2.....	275
Тема 6.3 Кисневмісні органічні сполуки	278
6.3.1 Загальна характеристика кисневмісних сполук.....	278
6.3.2 Фізичні та хімічні властивості спиртів	279
6.3.3 Властивості фенолів	285
6.3.4 Властивості альдегідів і кетонів	286

6.3.5 Вуглеводи. Особливості горіння целюлози.....	292
6.3.6 Властивості карбонових кислот та їх похідних	294
Приклади розв'язання типових задач за темою 6.3	300
Тема 6.4 Азотовмісна елементарноорганічні сполуки.....	307
6.4.1 Нітросполуки. Їх властивості та застосування.....	307
6.4.2 Аміни. Фізичні та хімічні властивості аліфатичних амінів	309
6.4.3 Амінокислоти як мономері білків	313
6.4.4 Елементарноорганічні сполуки та їх пожежонебезпечність	314
Приклади розв'язання типових задач за темою 6.4.	316
Завдання для самоконтролю за темою 6.4	323
Тема 6.5 Полімерні матеріали	325
6.5.1. Загальна характеристика процесу полімеризації.....	325
6.5.2 Радикальна полімеризація	326
6.5.4 Реакції конденсації та поліконденсації як засоби отримання високомолекулярних сполук.....	331
6.5.5 Особливості горіння полімерів	333
Приклади розв'язання типових задач за темою 6.5	333
Завдання для самоконтролю за темою 6.5	336
Тема 6.6 Токсичність органічних сполук.....	338
6.6.1 Небезпечні властивості органічних речовини	338
6.6.2 Вплив функціональних груп на токсичність органічних сполук... ..	344
Запитання для самоконтролю за темою 6.6	345
Лабораторні роботи за розділом 6	346
Лабораторна робота № 8 Хімічні властивості вуглеводнів	346
Лабораторна робота № 9 Хімічні властивості оксигенвмісних органічних сполук	349
Лабораторна робота № 10 Властивості нітрогенвмісних та елементарноорганічних сполук, особливості їх горіння	353
Розділ 7 Основи біогеохімії.....	358
Тема 7.1 Прикладні аспекти біогеохімії	358
Тема 7.2 Міграція хімічних елементів	360
7.2.1 Міграція елементів у початку утворення навколишнього середовища (гіпогенна міграція)	360
7.2.2 Міграція елементів у сформованому навколишньому середовищі (супергенна міграція)	361
7.2.3 Третинна міграція елементів.....	361
7.2.4 Біогенна міграція хімічних елементів.....	361
Тема 7.3. Роль хімічних елементів у живих організмах	363
7.3.1 Інтенсивність біологічного поглинання	364
7.3.2 Геохімія і фізіологічна роль макроелементів	365
7.3.3 Геохімія і фізіологічна роль мікроелементів.....	368
Завдання для самоконтролю за розділом 7	370
Додатки.....	371
Література	379

ВСТУП

Підручник «Хімія у сфері цивільного захисту» призначений для здобувачів вищої освіти денної та заочної форми навчання, що навчаються за спеціальностями 261 «Пожежна безпека», 263 «Цивільна безпека», 101 «Екологія», 161 «Хімічні технології та інженерія» за першим (бакалаврським) рівнем вищої освіти.

Підручник підготовлений відповідно до навчальних програм з курсу «Хімія», призначений для поглибленого вивчення теоретичних основ даної дисципліни, а також для практичного закріплення і поточного контролю знань навчального матеріалу.

Підручник складається із 7 розділів. Розділ 1. Основні поняття та закони хімії. Будова атома. Періодичний закон. Хімічний зв'язок. Розділ 2. Основи хімічної термодинаміки. Хімічна кінетика. Хімічна та фазова рівновага. Розділ 3. Розчини. Колоїдні системи. Розділ 4. Основи електрохімії. Розділ 5. Хімічні властивості неорганічних сполук. Розділ 6. Хімія органічних сполук. Розділ 7. Основи біогеохімії. Матеріал підручника укладений з урахуванням того, що головним завданням здобувачів вищої освіти Національного університету цивільного захисту України є набуття певних навичок при вирішенні завдань, що можуть виникати при безпосередній практичній діяльності, а також засвоєння теоретичного матеріалу в об'ємі навчальних програм курсу.

Крім теоретичних питань хімії підручник містить повний набір матеріалів - лабораторний практикум, задачі та приклади їх розв'язання, завдання для самостійного виконання та поточного контролю.

Підручник також вміщує основні довідкові матеріали, що сприяє значній економії часу при виконанні практичних вправ.

РОЗДІЛ 1

БУДОВА АТОМА. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН.

ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Тема 1.1 Основні поняття та закони хімії

1.1.1 Предмет хімії

Хімія належить до природничих наук, які вивчають матеріальний світ у всій різноманітності його існування і перетворень.

Хімія в житті людей відіграє винятково важливу роль. Вона забезпечує ріст матеріальних благ, синтез нових важливих матеріалів. Немає жодної галузі виробництва, де б не застосовувалася хімія чи її продукція. Піддаючи хімічній переробці природну сировину, добувають різноманітні промислові, сільськогосподарські, побутові вироби. А для цього потрібно знати хімічні закони перетворення речовин. Розвиток хімічної промисловості – одна з найважливіших умов технічного прогресу. Хімічна промисловість виробляє синтетичні хімічно і корозійно стійкі полімерні матеріали, кількість яких зростає щоденно. Вони використовуються у промисловості, на транспорті, в будівництві, сільському господарстві, медицині, побуті тощо. Завдяки хімії створено високоефективне штучне хімічне паливо, конструкційні матеріали, різні термостійкі матеріали, надтверді і некородуючі сплави. З розвитком хімії, зокрема з розробкою методів виявлення і визначення кількісного вмісту окремих мікроелементів у тканинах живих організмів, тісно пов'язаний розвиток медицини. Завдяки успіхам хімії створюються не тільки різноманітні ліки, а й виготовляються замітники крові, деякі штучні органи. Не може обійтись без хімії і сучасне сільське господарство, яке зобов'язує агрохімічні служби підвищити відповідальність за ефективне використання мінеральних добрив та інших засобів хімізації сільського господарства. Відповідальні завдання висуває перед хімічною наукою проблема охорони довкілля. Це, насамперед, створення безвідходних хімічних виробництв, розробка радикальних методів хімічного аналізу та очистки стічних і промислових вод.

Хімія вивчає речовини та їх перетворення. Перетворення речовин називають **хімічною реакцією**.

Неорганічна хімія вивчає речовини неорганічної природи і властивості всіх елементів, **органічна** – речовини органічної природи, обов'язковим компонентом яких є Карбон; **загальна** – теоретичні основи системи знань про речовину і хімічні перетворення. Хімія тісно пов'язана з фізикою і біологією, адже хімічні зміни завжди супроводжуються фізичними, а всі життєві процеси – безперервними хімічними перетвореннями речовин в організмі, обміном речовин між організмом і навколишнім середовищем.

Отже, **хімія** – наука, що вивчає речовини та процеси їх перетворення, які супроводжуються зміною їхнього складу і структури.

1.1.2 Історія розвитку хімії

Хімія, як і інші природничі науки, зародилась на основі практичної діяльності людей. Вважають, що наука про речовини та їх перетворення виникла в Єгипті – технічно найпередовішій країні стародавнього світу. Тут ще задовго до нашої ери процвітало багато ремесел, в яких застосовувались хімічні процеси. Близько 20 століть хімія не спиралась на наукові теорії. Алхімічний період розвитку хімії, який тривав приблизно від IV до XVI ст., збагатив практичну хімію різними відомостями про кислоти, солі, метали, лікувальні властивості деяких речовин. Надії та прагнення перетворювати одні елементи на інші, в тому числі неблагородні метали на золото, надихали алхіміків проробляти велику кількість дослідів. Потреби в добуванні золота і розвитку хімічних виробництв (фарби, соди) зростали по мірі розширення торгівлі, але водночас виявлялась неспроможність алхімічних теорій.

Алхіміки XIII – XV ст. до абстрактних «принципів» (тепло, холод, вологість, сухість, у разі поєднання яких немовби утворюються «основні елементи» – земля, вода, повітря, вогонь, метали тощо) додали також горючість (сірка), металічність (ртуть) і розчинність (сіль). У XVIII ст. робились спроби звести всі хімічні перетворення до деякої газоподібної матерії, невагомої і невловимої речовини – флогістону. Теорія флогістону пояснювала процеси горіння та окиснення тіл втратою ними флогістону. В цей період було відкрито більшість газів, головна заслуга теорії флогістону полягала в тому, що вона дала змогу звільнитися від застарілих уявлень. Однак, вона не змогла пояснити нові відкриття, кількість яких у той період зростала великими темпами, і тому стала перешкодою розвитку науки.

Період розвитку хімії до XVIII ст. можна назвати передісторією хімічної науки. Науковою хімія стала лише після запровадження наукового підходу до вивчення речовин і створення першої матеріалістичної теорії. Хімія як точна наука, виникла після того, як великим російським ученим М.В. Ломоносовим були теоретично розвинені атомно-молекулярні уявлення і сформульований закон збереження маси (1748 р.)

Застосування кількісних методів дослідження, які в хімію ввів Ломоносов, було характерним і для праць талановитого французького вченого А.Л.Лавуазьє, який розробив *кисневу теорію горіння*, що послужила поштовхом для дальшого розвитку хімії.

Горіння – це фізико-хімічний процес для якого характерні три ознаки: хімічне перетворення, виділення тепла та випромінювання світла.

Закон збереження маси, відкритий М.В. Ломоносовим, має велике значення для науки взагалі, і для хімії зокрема. Цей закон не допускав ідеалістичного тлумачення різних хімічних перетворень і заперечував існування нематеріальних (невагових) елементів-якостей. Закон збереження маси започаткував кількісний аналіз, завдяки чому стало можливим вивчення кількісного складу речовин.

М.В. Ломоносов на основі фізичних і математичних методів створив логічно гармонійну й експериментально обґрунтовану атомістичну теорію. Ма-

са атомів, їхні властивості, здатність реагувати між собою з утворенням складних частинок (молекул), внутрішній зв'язок між атомами – об'єкти досліджень хімії ХІХ ст.

Перші уявлення про валентність почали формуватись у середині ХІХ ст. У галузі вивчення структури молекул великих успіхів досягнув видатний російський вчений О.М. Бутлеров – засновник теорії хімічної будови органічних сполук.

Важливий період у розвитку атомістики завершив Д.І. Менделєєв, поклавши в основу своїх геніальних узагальнень поняття про неподільність атома. Дальший розвиток науки дав змогу, спираючись на періодичний закон, пізнати будову речовини глибше, ніж не було можливо за життя Д.І. Менделєєва. Розроблена в ХХ ст. теорія будови атома дала періодичному закону і періодичній системі елементів нове, глибше висвітлення.

Відкриття явища радіоактивності послужило поштовхом для вивчення будови «неподільної» частинки – атома. В двадцятих роках ХХ ст. була переконливо підтверджена двоїста природа електронів: вони вели себе одночасно як частинки і як хвилі. Завдяки відкриттю нейтронів та інших елементарних частинок виникла ще одна галузь хімії – хімія ядерних процесів.

У розвитку хімії велику роль відіграло атомно-молекулярне вчення, яке відрізнялося від попередніх теорій своєю логікою. Основи атомно-молекулярного вчення вперше були викладені М.В. Ломоносовим (1741р.) у праці «Елементи математичної хімії». В основі цього вчення лежить принцип дискретності речовини: будь-яка речовина складається з окремих, дуже малих частинок. Відмінність між речовинами зумовлена відмінністю між їхніми частинками: частинки однієї речовини однакові, частинки різних речовин – різні.

1.1.3 Основні поняття та закони хімії

Частинки речовини перебувають у безперервному русі за будь-яких умов. Для більшості речовин такими частинками є молекули.

Молекула – це найменша частинка речовини, яка має сталий склад і здатна зберігати основні хімічні властивості цієї речовини.

Молекули простих речовин складаються з атомів одного хімічного елемента, а молекули складних речовин – з атомів різних елементів.

Атом – це найменша хімічно неподільна частинка хімічного елемента, яка зберігає його хімічні властивості.

До складу молекул може входити різне число атомів, наприклад, молекули газів (крім інертних) в основному, складаються з двох атомів, а молекули білків – з сотень тисяч атомів.

Розміри атомів виражаються величинами порядку десятих часток нанометра (10^{-10} м). Абсолютні маси атомів і молекул дуже малі: маса атома найлегшого елемента (Гідрогену) становить $1,67 \cdot 10^{-24}$ г, а маса атома одного з найважчих елементів – Плюмбуму – $3,4 \cdot 10^{-22}$ г. Зрозуміло, що такими величинами оперувати незручно, тому в розрахунках використовують не абсолютні значення мас атомів, а відносні.

Хімічний елемент – сукупність атомів, що мають однаковий заряд ядра (протонне число). Кожний елемент має свою назву та хімічний символ у періодичній системі (наприклад: Н–Hydrogenum, О – Oxygenium).

Прості речовини – це речовини, утворені з атомів одного хімічного елемента або форма існування хімічного елемента у вільному стані (наприклад – О₂, Н₂, He).

Складні речовини (хімічні сполуки) – це речовини, утворені з атомів різних елементів або форма існування хімічних елементів у зв'язаному стані (наприклад – HCl, H₂O, CuO).

Хімічні формули – це позначення складу речовини за допомогою знаків хімічних елементів та індексів. Індокси – цифри, які розташовані праворуч від хімічного знаку під рядком і вказують число атомів цього елемента.

Валентність елемента – здатність атома хімічного елемента приєднувати певну кількість атомів іншого елемента. Формально валентність дорівнює номеру групи в періодичній системі Д.І. Менделєєва.

Ступінь окиснення – це умовний заряд атома в молекулі, якій виникає внаслідок перерозподілу електронної густини. Деякі елементи мають сталий ступінь окиснення. Більшість хімічних елементів мають змінний ступінь окиснення. Найвище значення відповідає номеру групи в періодичній системі, а найнижче 8 – номер групи.

Один з основних законів хімії – **закон збереження маси** – відкритий і експериментально підтверджений великим російським вченим М.В. Ломоносовим у 1748 р. Цей закон можна сформулювати так:

маса речовин, що вступили в реакцію, дорівнює масі речовин, що утворилися внаслідок реакції.

В 1789 р. закон збереження маси незалежно від М.В. Ломоносова відкрив французький хімік А.Л. Лавуазьє, який довів, що під час реакції залишається сталою не тільки загальна маса речовини, а й маса кожного з елементів речовин, що взаємодіють.

Закон збереження маси став науковою основою для створення перших понять хімії, для відкриття нових законів. Завдяки цьому закону М.В. Ломоносов і А.Л. Лавуазьє дали перші уявлення про хімічні елементи та різні види речовин.

Видатний російський фізик П.М. Лебедев експериментально довів, що світло здатне чинити тиск, його можна розглядати як один із видів матерії. Подібні досліди нашо вхнули великого німецького фізика А. Ейнштейна на думку, що між масою тіла m і його енергією E існує зв'язок:

$$E = mc^2,$$

де c – швидкість світла.

Отже, рівняння Ейнштейна є математичним **виразом закону збереження маси й енергії** – одного з основних законів сучасної фізики, який іноді називають **законом еквівалентності маси й енергії**. Згідно з цим законом, *змiна*

маси на величину Δt відповідає цілком певна зміна енергії.

Невеликі зміни маси повинні викликати значні енергетичні ефекти, оскільки множник c дорівнює $9 \cdot 10^{16}$ (швидкість світла становить $3 \cdot 10^8$ м/с). Невеликі енергетичні ефекти, що супроводжують хімічні реакції, не можуть привести до помітних змін мас речовин, тому під час перевірки закону збереження маси на хімічних реакціях завжди підтверджувалася його справедливність.

Завдяки відкриттю закону збереження маси в кінці XVIII ст. в хімії міцно укорінилися кількісні методи дослідження, було вивчено кількісний склад багатьох речовин, відомий французький хімік Ж.Пруст відкрив **закон сталості складу**, який формулюється так:

кожна чиста речовина має сталий якісний і кількісний склад незалежно від способу її добування.

З відкриттям цього закону хімічною сполукою почали називати будь-яку індивідуальну складну речовину, що має сталий склад. Проте із закону сталості складу не можна зробити висновок, що одному й тому самому кількісному складу відповідає одна сполука. Закон сталості складу не є загальним, він має істотні обмеження. Наприклад, для сполук, що мають молекулярну будову, цей закон справджується цілком, а для сполук з іншою будовою відомо багато, що мають не сталий, а змінний склад. Так, вивчаючи сплави металів, видатний російський вчений М. С. Курнаков на початку XX ст. виявив сполуки змінного складу; в 30-х роках XX ст. виявлено такі самі сполуки серед оксидів, сполук металів з Сульфуром (сульфідів), Нітрогеном (нітридів), Карбоном (карбідів), Гідрогеном (гідридів).

Після відкриття ізотопів з'ясувалось, що із зміною ізотопного складу елемента змінюється і масовий склад сполуки. Так, важка вода містить близько 20% Гідрогену, а звичайна – лише 11%. Отже, співвідношення між масами елементів, що входять до складу певної речовини, сталі лише за умови сталості ізотопного складу цих елементів.

Видатний англійський хімік і фізик Дж. Дальтон, вивчаючи сполуки, утворені одними й тими самими елементами, відкрив у 1803 р. **закон кратних відношень**:

якщо два елементи утворюють один з одним кілька сполук молекулярної будови, то на одну й ту саму кількість одного з них припадають такі кількості іншого, які відносяться між собою як невеликі цілі числа.

Проте закон кратних відношень (як і закон сталості складу) не є загальним і також має свої обмеження. Для сполук з немoleкулярною структурою масові кількості одного елемента, що припадають на одну й ту саму кількість іншого, можуть відноситись як дробові числа. Наприклад, Титан може утворювати сполуку, в якій число атомів Гідрогену коливається від 1 до 2 атомів на 1 атом Титану: формула цієї сполуки записується у вигляді TiH_{1-2} .

Змінність складу характерна для сполук танталу з селеном $TaSe_{1.75-2.5}$, Титану з Карбоном $TiC_{0.6-1}$. Такі формули відображають не склад молекули, а лише межі складу молекули речовини. Зрозуміло, що в цьому разі закон кратних відношень буде неприйнятний.

Отже, поряд із сполуками із сталим (дискретним) складом, що на честь вченого Дж. Дальтона, який відкрив закон перервності складу, називаються **дальтонідами**, існують сполуки із змінним (безперервним) складом – **бертоліди**, які досліджував французький хімік К.Л. Бертолле.

Закон кратних відношень відображає перервність молекулярного складу сполук. Завдяки відкриттю цього закону виявлено дискретну будову речовин. За одиницю вимірювання маси атомів англійський фізикохімік Дж. Дальтон запропонував прийняти масу атома найлегшого елемента – Гідрогену.

Дещо пізніше шведський хімік і мінералог Й.Я. Берцеліус за елемент порівняння запропонував взяти Оксиген, прийнявши масу його атома за 100. З 1960 р. вважають, що відносна атомна маса Оксигену дорівнює 16, а атомна маса Гідрогену – 1,008.

До 1960 р. існувало дві шкали атомних мас: фізична і хімічна. В основу фізичної шкали було покладено значення атомної маси нукліда Оксигену ^{16}O , що чисельно дорівнює 16, а в основу хімічної шкали – значення атомної маси природного Оксигену, який є сумішшю різних нуклідів, що чисельно також дорівнює 16. У 1960 р. Міжнародна спілка теоретичної і прикладної фізики, а в 1961 р. Міжнародна спілка теоретичної і прикладної хімії (IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry) прийняли нову, єдину шкалу атомних мас, за якою маси атомів і молекул порівнюють із 1/12 маси нукліда Карбону ^{12}C . Це зумовлено тим, що в цьому разі відносні атомні маси елементів набувають значень, найближчих до цілих чисел.

Відносною молекулярною M_r (або атомною A_r) масою речовини називають відношення маси молекули (або атома) m_0 даної речовини до 1/12 маси атома Карбону – $12 m_0(\text{C})$.

Символ M_r , запропонований ІЮПАК, свідчить про відносний характер молекулярної маси (r – relative – відносний).

Нині відносні атомні маси всіх хімічних елементів визначено досить точно. Додавши відносні маси атомів, які входять до складу молекули тієї чи іншої речовини, можна обчислити відносну молекулярну масу цієї речовини.

Найпершими були визначені молекулярні маси газоподібних речовин. Для визначення відносною молекулярної маси речовини слід знайти молярну масу, що чисельно дорівнює їй.

Найпростіший метод визначення молекулярних мас речовин ґрунтується на **законі Авогадро – однакові об'єми різних газів за одних і тих самих умов містять однакове число молекул**.

Отже, маси однакових об'ємів двох різних газів m_1 і m_2 відносяться одна до одної як молекулярні або молярні маси цих газів, тобто

$$m_1/m_2 = M_{r1}/M_{r2},$$

де M_{r1} і M_{r2} – відповідно відносні молекулярні маси двох газів.

Відношення m_1/m_2 показує, у скільки разів один газ важчий за інший за

одних і тих самих умов. Це відношення називається відносною густиною першого газу за другим і позначається літерою D :

$$D = M_{r1}/M_{r2},$$

Звідси:

$$M_{r1} = D \cdot M_{r2}$$

Молекулярна маса газу дорівнює добутку його густини відносно іншого газу на молекулярну масу цього газу.

Для розрахунків молярних мас газоподібних речовин можна використовувати рівняння Клапейрона – Менделєєва:

$$PV = (m/M)RT$$

де P – тиск, Па; V – об'єм, м³; m – маса, г; M – молярна маса, г/моль; T – температура, К; R – універсальна газова стала (8,314 Дж/моль · К).

В деяких випадках зручно користуватися об'єднаним газовим законом:

$$PV/T = \text{const} \text{ (для заданої маси газу),}$$

$$\text{або } P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2,$$

$$\text{або } PV/T = P_0V_0/T_0$$

де $P_0 = 101,3$ кПа; $T_0 = 273$ К.

Чим більше атомів або молекул міститься в речовині, тим більша її маса. Число молекул у макроскопічних тілах надзвичайно велике, тому прийнято зазначати не абсолютне число атомів і молекул, а відносне. Число молекул або атомів у даній речовині прийнято порівнювати з числом атомів, що містяться у 0,012 кг Карбону. Відносне число атомів і молекул у речовині характеризують фізичною величиною, яка називається кількістю речовини.

Кількість речовини (ν) – це відношення числа молекул N , що містяться в даній речовині, до числа N_A атомів у 0,012 кг карбону:

$$\nu = N/N_A$$

Якщо речовина складається з окремих атомів, які не сполучені в молекули, то під числом молекул слід розуміти число атомів. Кількість речовини виражається в молях.

Моль – це така кількість речовини, яка містить стільки молекул, атомів, йонів або інших структурних одиниць, скільки міститься атомів у 0,012 кг нукліда Карбону ¹²C.

Якщо, наприклад, кількість речовини дорівнює 2 моль, то це означає, що число молекул у речовині в 2 рази більше, ніж число атомів у 0,012 кг нукліда Карбону ¹²C.

Застосовуючи поняття «моль», потрібно в кожному конкретному випадку зазначати, про які саме структурні одиниці йдеться. Наприклад, слід розрізнити поняття “моль атомів Н”, “моль молекул Н₂”, “моль йонів Н⁺”.

Число структурних одиниць, що міститься в одному молі будь-якої речовини, називають **числом Авогадро**

Число Авогадро становить $6,02 \cdot 10^{23}$.

Крім відносної молекулярної маси M_r , у хімії та фізиці широко застосовують поняття “**молярна маса M** ”.

Молярною масою називають масу речовини, взятої в кількості один моль.

$$M = m/\nu$$

Треба мати на увазі, що чисельно молекулярна і молярна маса однакові, але мають різні розмірності (відносна молекулярна маса безрозмірна, молярна маса має розмірність **г/моль**).

Вивчаючи реакції між газами і проводячи кількісні дослідження, французький вчений Ж. Л. Гей-Люссак зробив узагальнення, відоме під назвою **закону простих об'ємних відношень**, або «хімічного» закону **Гей-Люссака**:

за однакових умов об'єми газів, що вступають у реакцію, відносяться один до одного, а також до об'ємів газоподібних продуктів реакції як невеликі цілі числа.

Так, під час взаємодії 3 об'ємів водню і 1 об'єму кисню утворюється 2 об'єми водяної пари.

Цей закон привернув загальну увагу хіміків, які намагались пояснити простоту об'ємних співвідношень газів, атоми яких сполучаються між собою.

Найбільш послідовно і досконало дослідив газові реакції італійський фізик А. Авогадро, що дало йому змогу зробити нові теоретичні узагальнення. В 1811 р. він ввів поняття молекули і сформулював свою знамениту гіпотезу, яка після експериментальної перевірки перетворилася на закон.

Закон Авогадро: в однакових об'ємах різних газів за однакових умов (температури та тиску) міститься однакове число молекул.

Вводячи поняття молекули, А. Авогадро не відкидав поняття «атом». Закон Авогадро узгоджувався з фактами, які привели до відкриття закону простих об'ємних відношень, дав змогу зробити висновок про число атомів у молекулах газів, відіграв велику роль у визначенні атомної маси елементів і молекулярної маси речовин.

Згідно з законом Авогадро, однакове число молекул різних газів за однакових умов займає один і той самий об'єм. Виходячи з того, що в 1 моль, будь-якої речовини міститься однакове число частинок, які в газоподібному стані займають за певних температури та тиску однакові об'єми, неважко обчислити об'єм 1 моля газоподібної речовини за нормальних умов (101 325 Па, 0°C). Наприклад, відомо, що маса 1 л кисню за нормальних умов становить 1,43 г. Щоб знайти об'єм 1 моль кисню, складемо і розв'яжемо пропорцію

$$1,431 \text{ г} \quad - 1 \text{ л}$$

$$32 \text{ г (1 моль)} - X \text{ л}$$

$$X = (32 \text{ г} \cdot 1 \text{ л}) / 1,43 = 22,4 \text{ л}$$

Обчислення молярного об'єму інших газів (водню, вуглекислого газу тощо) показали, що ця величина стала. Отже, **моль будь-якого газу за нормальних умов займає об'єм 22,4 л**. Цей об'єм називається **молярним об'ємом газу**.

Приклади розв'язання типових задач за темою 1.1.

Задача 1

Розрахувати відносну молекулярну масу і молярну масу $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

Розв'язання:

Відносна молекулярна маса M_r обчислюється як сума відносних атомних мас елементів A_r з урахуванням кількості атомів кожного елемента:

$$M_r(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 2 \cdot A_r(\text{Al}) + 3 \cdot A_r(\text{S}) + 12 \cdot A_r(\text{O}) = 2 \cdot 27 + 3 \cdot 32 + 12 \cdot 16 = 342 \text{ а.о.м.}$$

Однак чисельне значення молярної маси речовини M , що має одиниці вимірювання г/моль, співпадає із значенням M_r , тому $M(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 342 \text{ г/моль}$.

Відповідь: молярна маса $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ дорівнює 342 г/моль.

Задача 2

Обчислити масу однієї молекули газу (в грамах), якщо за нормальних умов маса 0,112 л газу дорівнює 0,22 г.

Розв'язання:

Згідно з рівнянням Клапейрона - Менделєєва:

$$P \times V = (m/M) \cdot R \cdot T; \quad M = m \cdot R \cdot T / (P \cdot V),$$

де M - молярна маса, г/моль;

m - маса газу, г;

V - об'єм газу, (м^3);

P - тиск, Па;

T - температура, К.

$$M = 0,22 \times 8,314 \times 298 / (101,3 \times 10^3 \times 0,12 \times 10^{-3}) = 44,0 \text{ г/моль.}$$

Маса однієї молекули дорівнює:

$$m(\text{мол.}) = M/N_A = 44,0 / (6,02 \times 10^{23}) = 7,3 \times 10^{-23} \text{ г}$$

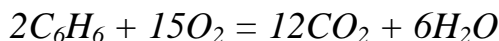
Відповідь: маса молекули - $7,3 \times 10^{-23}$ г.

Задача3

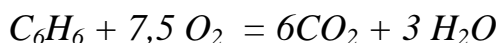
Обчислити об'єм кисню, який потрібний для згорання 1 кг бензолу, якщо температура 20° С, тиск 99992 Па.

Розв'язання:

1). Складаємо рівняння реакції горіння бензолу.



або в розрахунку на 1 моль бензолу:



Згідно з рівнянням реакції на 1 моль бензолу витрачається 7,5 молей кисню.

$$M(\text{бензолу})=12 \times 6 + 1 \times 6 = 78 \text{ г/моль}$$

78 г бензолу потребує 7,5 молей кисню

1000 г бензолу потребує n молей кисню

$$n = 1000 \times 7,5 / 78 = 96,2 \text{ молей кисню}$$

2). Об'єм кисню розрахуємо згідно з рівнянням Клапейрона - Менделєєва:

$$V = n \times R \times T / P = 96,2 \times 8,314 \times 293 / 99992 = 2,34 \text{ м}^3.$$

Відповідь: об'єм кисню 2,34 м³.

Задача4

Розрахувати кількість речовини сульфатної (сірчаної) кислоти і число молекул в 49г H₂SO₄.

Розв'язання:

Відносна молекулярна маса сульфатної кислоти дорівнює:

$$M_r(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \cdot A_r(\text{H}) + A_r(\text{S}) \cdot 4 \cdot A_r(\text{O}) = 2 \cdot 1 + 32 \cdot 4 \cdot 16 = 98,$$

а молярна маса має таке ж чисельне значення, хоча характеризує вже не масу однієї молекули, а масу одного моля речовини (тобто $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул): $M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$.

Тоді кількість речовини n і число молекул N складатимуть:

$$v(\text{H}_2\text{SO}_4) = m / M = 49 / 98 = 0,5 \text{ моль}$$

$$N = v \cdot N_A = n \cdot v \cdot N_A = 0,5 \text{ моль} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{ молекул/моль} = 3,01 \cdot 10^{23} \text{ молекул.}$$

Відповідь: кількість речовини 0,5 моль, число молекул $3,01 \cdot 10^{23}$.

Задача 5

Маса зразка азоту становить 14г. Обчислити: а) кількість речовини азоту; б) об'єм, який займає азот за нормальних умов (н.у.); в) число молекул і атомів, що містяться у зразку азоту вказаної маси.

Розв'язання:

Для розв'язування задач цього типу зручно користуватися готовими формулами.

а). На основі базисної формули визначення молярної маси: $M=m/v$, знайдемо кількість речовини азоту:

$$v(N_2) = m(N_2)/M(N_2) = 14\text{г}/28\text{г/моль} = 0,5\text{моль}.$$

б). Об'єм V пов'язаний з молярним об'ємом V_M і кількістю речовини залежністю $n=V/V_M$, тоді об'єм зразку азоту за н.у.:

$$V(N_2) = v(N_2) \cdot V_M = 0,5\text{моль} \cdot 22,4\text{л/моль} = 11,2\text{л}.$$

в). Число молекул азоту можна визначити, перетворивши формулу, що зв'язує кількість речовини v , число молекул N і сталу Авогадро ($v= N/N_A$), звідки обчислимо кількість молекул азоту, що містяться у зразку масою 14г:

$$N(\text{молекули } N_2) = v(N_2) \cdot N_A = 0,5\text{моль} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \text{молекул/моль} = 3,01 \cdot 10^{23}.$$

Знайдемо загальну кількість атомів Нітрогену, врахувавши, що одна молекула складається з двох атомів. Отже, в $3,01 \cdot 10^{23}$ молекул азоту міститься $6,02 \cdot 10^{23}$ атомів Нітрогену.

Відповідь: кількість речовини 0,5моль, об'єм 11,2л, число молекул $6,02 \cdot 10^{23}$.

Завдання для самоконтролю за темою 1.1

Питання:

1. Що таке наука хімія? Що вивчає хімія? Як підрозділяється?
2. Що таке горіння?
3. Сформулюйте основні історичні періоди розвитку хімії.
4. Сформулюйте основні поняття хімії – атом, молекула.
5. Розкрийте суть одного з основних законів хімії – закон збереження маси. Хто і коли сформулював та практично підтвердив?
6. Сформулюйте основні закони хімії.
7. Яке рівняння використовують для розрахунків молярних мас газоподібних речовин?
8. Що таке об'єднаний газовий закон?
9. Сформулюйте, що таке кількість речовини, яка одиниця вимірювання кількості речовини?
10. Що називають числом Авогадро?
11. Сформулюйте поняття “молярної маси речовини”.

Задачі:

1. Яка кількість молекул міститься в 1 см^3 повітря за нормальних умов (н.у.)?
2. За н. у. маса $0,18 \text{ дм}^3$ газу дорівнює $0,36 \text{ г}$. Обчисліть молярну масу і масу однієї молекули цього газу.
3. Молекула речовини має масу $1,66 \times 10^{-25} \text{ кг}$. Чому дорівнює молярна маса речовини?
4. Який об'єм за н.у. займають $2,69 \times 10^{22}$ молекул газу?
5. Обчисліть масу кисню, який потрібний для згоряння 10 л метану (н.у.).
6. Який об'єм вуглекислого газу утворюється під час згоряння 1 м^3 етану?
7. Який об'єм кисню ($P=110 \text{ кПа}$; $T=294 \text{ К}$) потрібний для повного згоряння 100 г алюмінієвого порошку?
8. Карбід кальцію масою 10 г розчинили в воді. Який об'єм газу виділиться за н.у.?
9. Визначити, який об'єм займатимуть 36 г парів води при 398 К і 100 кПа .
10. Маса $0,25 \text{ м}^3$ газу дорівнює $189,8 \text{ г}$ за н.у. Визначьте масу однієї молекули газу.

Тема 1.2 Будова атома

1.2.1 Будова атома, атомне ядро

Нині досягнення хімії настільки великі, що, практично, немає такої сполуки, яку б не змогли синтезувати хіміки, знаючи її структурну формулу. Сучасна хімія нерозривно пов'язана з фізичними уявленнями про будову атома і молекули. Основними методами хімічних досліджень нині є термодинамічний, який дає змогу передбачити принципову можливість перебігу реакції і визначає умови рівноваги; структурний, що дає змогу встановити внутрішню будову кристалів і молекул; квантово-хімічний, що пов'язує фізичну природу атомів і молекул з їхніми властивостями.

В кінці минулого століття було встановлено ряд фактів, які свідчили про складність будови атомів. Це, насамперед, відкриття електрона англійським фізиком Дж. Томсоном у 1897 р., встановлення факту, що електрони можна вилучити з будь-якого елемента; їх випускають багато речовин під час нагрівання, освітлення, рентгенівського опромінювання, а також встановлення того, що електрони є переносниками електричного струму в металах. Отже, електрони є в атомах усіх елементів.

Електрон – це елементарна частинка з найменшим негативним електричним зарядом, який тільки може існувати ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл); маса електрона дорівнює $9,11 \cdot 10^{-31}$ кг.

Атом електронейтральний. Отже, крім електронів в атомах повинні бути позитивно заряджені частинки.

Велику роль у розвитку теорії будови атома відіграло відкриття явища радіоактивності, вперше виявленого у сполук Урану французьким фізиком А. Беккерелем у 1896 р. А в 1898 р. Марія Кюрі-Склодовська та П'єр Кюрі відкрили в уранових рудах два нових радіоактивних елементи – Полоній і Радій, які мали більшу радіоактивність, ніж Уран і Торій.

Радіоактивність – це явище випромінювання деякими елементами невидимих промінів, здатних проникати крізь різні речовини, в тому числі й метали, засвічувати фотоплівку, йонізувати газу.

У вивченні радіоактивності велика заслуга видатного англійського фізика Е. Резерфорда, який у 1899 р. довів, що радіоактивне випромінювання неоднорідне – під дією магнітного поля воно поділяється на три пучки: α – , β – , γ – промені. Ці промені відрізняються за проникною здатністю, а також за здатністю до взаємодії з електричним полем.

α – промені – це потік позитивно заряджених частинок, маса яких дорівнює масі атома Гелію, а заряд цих частинок вдвічі більший, ніж заряд електрона.

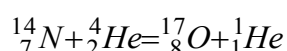
β – промені – це потік електронів, швидкість їх руху з близькою до швидкості світла.

γ – промені – жорсткі електромагнітні коливання, подібні до рентгенівських променів, вони мають дуже велику проникну здатність. Вивчення ра-

діоактивності підтвердило складність будови атомів. У 1903 р. англійський фізик Дж. Томсон запропонував модель будови атома. Згідно з цією моделлю атом складається з позитивного заряду, рівномірно розподіленого по всьому об'єму атома, та електронів, що коливаються всередині цього заряду.

Видатний англійський фізик Е. Резерфорд з метою перевірки гіпотези Дж. Томсона виконав серію дослідів з розсіювання α – частинок тонкими металевими пластинками. На базі цього дослідів Резерфорд запропонував ядерну (планетарну) модель будови атома, згідно з якою *атом складається з маленького за розміром позитивно зарядженого ядра, в якому засереджена майже уся маса, та електронів*, що обертаються навколо ядра. Сумарний негативний заряд електронів чисельно дорівнює позитивному заряду ядра. Діаметр ядра у 10000 – 100000 разів менший, ніж діаметр атома в цілому.

Незважаючи на дуже малий розмір, ядра атомів також подільні. Відкриття радіоактивності підтвердило складність будови не тільки атомів, а й їхніх ядер. У 1903р. Е. Резерфорд і Ф. Содді запропонували теорію радіоактивного розпаду, яка докорінно змінила старі погляди на будову атомів. Згідно з цією теорією, радіоактивні елементи самочинно розпадаються з випусканням α - або β -частинок й утворенням атомів нових елементів, хімічно відмінних від вихідних. При цьому зберігається стабільність маси як вихідних атомів, так і тих, що утворились внаслідок перебігу процесу розпаду. Е. Резерфорд у 1919 р. вперше дослідив штучне перетворення ядер. Під час бомбардування атомів Нітрогену α -частинками він виділив ядра атомів Гідрогену (протони) й атоми нукліда Оксигену $^{17}_8\text{O}$. Такі перетворення називають ядерними реакціями, оскільки з ядер атомів одного елемента утворюються ядра атомів інших елементів. Ядерні реакції записують за допомогою рівнянь. Так, розглянуту вище ядерну реакцію можна записати так:



Визначення явища радіоактивності можна дати, використавши поняття про ізотопи:

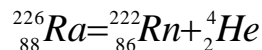
Радіоактивністю називається самочинне перетворення нестійких ядер атомів одного хімічного елемента на ядра атомів іншого елемента, яке супроводжується випусканням елементарних частинок.

Радіоактивність, яку виявляють ізотопи елементів, що існують у природі, називається природна радіоактивність.

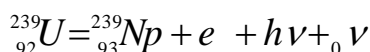
Тривалість життя радіоактивного нукліда характеризують **періодом піврозпаду**, тобто таким проміжком часу, протягом якого розпадається половина початкової кількості цього нукліда. Наприклад, період піврозпаду Радону становить 3,85 доби, Радію – 1620 років, Урану – 4,5 мільярда років.

Відомі такі типи радіоактивних перетворень: α -розпад, β -розпад, спонтанний (самочинний) поділ ядер. Ці типи радіоактивних перетворень супроводжуються випусканням α -частинок, електронів, позитронів, γ -випромінювання.

У процесі α -розпаду ядро атома радіоактивного елемента випускає ядро атома Гелію ${}^4_2\text{He}$, внаслідок чого заряд ядра атома вихідного радіоактивного елемента зменшується на дві одиниці, а масове число – на чотири. Наприклад, перетворення атома Радію на атом Радону можна записати рівнянням:



Ядерну реакцію β -розпаду, що супроводжується випусканням електронів, позитронів або захопленням орбітальних електронів, також можна записати рівнянням:



де e – електрон;

$h\nu$ – квант;

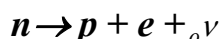
γ – випромінювання;

${}_0\nu$ – антинейтрино (елементарна частинка, маса спокою якої і заряд дорівнюють нулю).

Можливість β -розпаду пов'язана з тим, що, згідно з сучасними уявленнями, нейтрон може перетворюватись за певних умов на протон, випускаючи при цьому електрон та антинейтрино. **Протон і нейтрон** – два стани однієї й тієї самої ядерної частинки – **нуклона**. Цей процес можна зобразити схемою

Нейтрон \rightarrow Протон + Електрон + Антинейтрино,

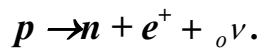
або



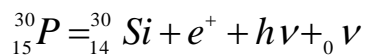
В процесі β – розпаду атомів радіоактивного елемента один із нейтронів, що входить до складу ядра атома, випускає електрон та антинейтрино, перетворюючись на протон. У цьому разі позитивний заряд ядра збільшується на одиницю. Такий вид радіоактивного розпаду називається електронним, β -розпадом (β^- -розпадом).

Отже, якщо ядро атома радіоактивного елемента випускає одну α -частинку, утворюється ядро атома нового елемента з протонним числом на дві одиниці меншим, а при випусканні β -частинки – ядро нового атома з протонним числом на одиницю більшим, ніж у вихідного. У цьому і полягає суть закону зміщення Содді–Фаянса.

Ядра атомів деяких нестабільних ізотопів можуть випускати частинки, що мають позитивний заряд +1 і масу, близьку до маси електрона. Ця частинка називається позитроном. Отже, можливе перетворення протона на нейтрон згідно зі схемою: Протон \rightarrow Нейтрон + Позитрон + Нейтрино, або



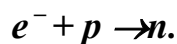
Перетворення протона на нейтрон спостерігається лише в тому разі, коли нестабільність ядра викликана надлишковим вмістом у ньому протонів. Тоді один із протонів перетворюється на нейтрон, а позитрон і нейтрино, що виникають при цьому, вилітають за межі ядра; заряд ядра зменшується на одиницю. Наприклад:



Такий тип радіоактивного розпаду називається позитронним β -розпадом (β^+ -розпадом).

Отже, внаслідок β -розпаду ядра атома радіоактивного елемента утворюється атом елемента, зміщеного на одне місце вправо (β -розпад) або вліво (β^+ -розпад) від вихідного радіоактивного елемента.

Зменшення заряду ядра радіоактивного атома на одиницю може бути викликано не тільки β^+ -розпадом, а й електронним захопленням, внаслідок чого один із електронів найближчого до ядра електронного шару (К-шару, зрідка L – або М-шарів) захоплюється ядром. Цей електрон з одним із протонів ядра утворює нейтрон:



Теорію будови ядра атома розробили у 30-х роках ХХ ст. українські вчені Д.Д. Іваненко та Є.М. Гапон, а також німецький вчений В. Гейзенберг. Згідно з цією теорією, **ядра атомів складаються з позитивно заряджених протонів та електронейтральних нейтронів.**

Відносні маси цих елементарних частинок майже однакові (маса протона – 1,00728, маса нейтрона – 1,00866). Протони і нейтрони (нуклони) утримуються в ядрі дуже міцними ядерними силами. Ядерні сили діють тільки на дуже малих відстанях порядку 10^{-15} м.

Енергію утримування нуклонів можна обчислити за законом Ейнштейна: $E = \Delta m \cdot c^2$. При цьому слід виходити з так званого дефекту мас (Δm), тобто зменшення маси ядра порівняно з сумою мас нейтронів і протонів, що входять до його складу. Так, маса ядра атома нукліда Гелію дорівнює 4,001506, в той час як сума мас двох протонів і двох нейтронів становить 4,031882 ($2 \cdot 1,007276 + 2 \cdot 1,008665$), тобто під час утворення ядра атома Гелію дефект маси досягає (0,030376), а під час утворення 1 моль ядер атомів Гелію – $3 \cdot 10^{-5}$ кг.

Отже, скориставшись законом Ейнштейна і беручи до уваги, що під час утворення ядра атома Гелію з двох протонів та двох нейтронів маса зменшується на 0,030376, знайдемо енергію, що виділяється при цьому. Вона дорівнюватиме 28,2 МеВ. Під час утворення одного моля ядер атомів Гелію з про-

тонів і нейтронів виділяється $3 \cdot 10^{-5} \cdot (3 \cdot 10^{-8})^2 = 2,7 \cdot 10^{11}$ Дж енергії. Ця кількість енергії приблизно дорівнює тій кількості, яку виробляє протягом години Дніпрогес. Отже, енергія зв'язку нуклонів у ядрі атома дуже велика, вона в мільйони разів перевищує енергію зв'язку атомів у молекулі. Ось чому під час хімічних реакцій речовин ядра атомів не змінюються.

Енергія, що виділяється під час утворення ядра з протонів і нейтронів, називається **енергією зв'язку** ядра і характеризує його стабільність.

Властивості ядер атомів зумовлені здебільшого їх складом – числом протонів і нейтронів. Відомо, що число протонів характеризує заряд ядра і належність атома до даного хімічного елемента. Іншою важливою характеристикою ядра є **масове число A , яке дорівнює сумі чисел протонів Z та нейтронів N , що входять до складу ядра:**

$$A = Z + N.$$

Атоми, що містять однакове число протонів Z , але різне число нейтронів N , називаються **ізотопами**. Атоми, що містять різне число протонів Z і нейтронів N , але однакове число нуклонів (відповідає масовому числу A), називаються **ізобарами**. Атоми, що містять однакове число нейтронів N , але різне число протонів Z , а, отже, й різне число нуклонів, називаються **ізотонами**.

Вважають, що в ядрах атомів нуклони розміщуються шарами, які можуть бути заповненими, і, отже, стійкими, і незаповненими – нестійкими. Якщо в ядерних шарах розміщено 2, 8, 14, 20, 28, 50 або 82 протони або нейтрони, то такі шари називаються заповненими, а наведені числа нуклонів – "магічними". Такі ядра характеризуються підвищеною міцністю.

Крім **оболонкової**, існують ще дві теорії будови ядра: **краплинна**, в якій ядро розглядається як краплина рідини, що включає менші краплини, та узагальнена теорія, яка поєднує в собі дві перші.

Спонтанним поділом називається самочинний розпад ядер атомів важких елементів на два або більше число ядер атомів елементів, розміщених у середній частині періодичної системи. Елементи, розміщені наприкінці періодичної системи, не мають стабільних ізотопів. Вони зазнають радіоактивного розпаду і перетворюються на нові елементи. Якщо новоутворений елемент теж радіоактивний, він розпадатиметься з утворенням третього, четвертого і т. д. елемента, доки не утворяться атоми стабільного нукліда. Ряд елементів, що утворилися один з одного внаслідок такого розпаду, називається радіоактивним рядом. Наприклад, ряд Урану, що включає вихідний, проміжні і кінцевий продукти розпаду, починається з радіоактивного ${}_{92}^{238}\text{U}$ (з періодом піврозпаду $T_{1/2} = 4,51 \cdot 10^9$ років) і закінчується стабільним нуклідом ${}_{82}^{206}\text{Pb}$.

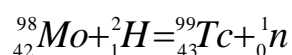
Відомо чотири радіоактивних ряди, і всі вони пов'язані з актиноїдами; ряд Торію, ряд нептунію, ряд Урану – Радію і ряд Урану–актинію.

Штучна радіоактивність була відкрита в 1933 р. І. Кюрі і Ф. Жоліо-Кюрі, які виявили, що під час бомбардування ядер деяких легких атомів

(елементи Бор, Магній, Алюміній тощо) α -частинками вони випускають позитрони.

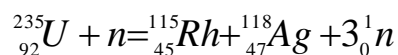
Розділ хімії, що вивчає радіоактивні елементи та їхні властивості, називається радіохімією. Для здійснення ядерної реакції частинка, що бомбардує ядра атомів, повинна мати велику енергію. Існують спеціальні установки (циклотрони, синхрофазотрони та інші прискорювачі), які дають змогу надавати елементарним та іншим частинкам енергію, достатню для здійснення ядерних реакцій. В ядерних реакціях використовуються пучки нейтронів, що виникають у процесі роботи ядерних реакторів, а також α -частинки, протони, дейтрони. Ядерні реакції можна здійснювати також, використовуючи опромінювання (γ -проміння).

У 1937 р. в результаті проведення ядерної реакції бомбардування нукліда Молібдену-98 ядрами Дейтерію вперше вдалося добути невідомий раніше елемент з протонним числом 43, який був названий Технецієм Tc:



Вирішальну роль у розвитку ядерної хімії відіграло відкриття у 1939 р. поділу ядер атомів Урану нейтронами з виділенням колосальної енергії. Це відкриття започаткувало атомну енергетику і забезпечило широке застосування радіоактивних ізотопів і радіоактивного випромінювання в різних галузях науки, медицини, сільського господарства і промисловості.

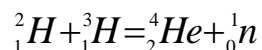
Для атомної енергетики дуже важливою сировиною є Уран, особливо нуклід Уран-235, вміст якого у природній Урановій руді досягає 0,7 %. Захоплюючи нейтрони, ядра атомів Урану-235 розпадаються на два осколки з приблизно однаковими масами. Під час цього розпаду випускається кілька нейтронів-вторинні нейтрони і виділяється величезна кількість енергії. Наприклад, під час розпаду ядер атомів 1 г Урану-235 виділяється $75 \cdot 10^9$ Дж енергії. Розпад ядер атомів Урану-235 супроводжується випусканням більшого числа нейтронів, ніж їх затрачено:



тому за наявності достатньої маси (критичної маси) ${}_{92}^{235}\text{U}$ реакція розпаду набуває **ланцюгового характеру**, тобто вторинні нейтрони можуть захоплюватися іншими ядрами Урану-235 і, в свою чергу, спричиняти їх розпад, що призведе до лавиноподібного збільшення числа окремих актів реакції. Для підтримання безперервного процесу розпаду маса шматка Урану-235 повинна бути не меншою, ніж критична маса. В невеликому шматку Урану ланцюгова реакція може обірватися, оскільки деякі вторинні нейтрони вилітатимуть за межі шматка Урану, не встигнувши зіткнутися з ядром атома нукліда, здатного до розпаду.

У разі неконтрольованого розпаду Урану ланцюговий процес може бути характеру вибуху (на цьому ґрунтується дія атомних бомб). Щоб керувати реакцією розпаду Урану, слід регулювати швидкість процесу зміною числа нейтронів. Для цього застосовують спеціальні стержні, що поглинають зайві нейтрони.

Джерелом енергії може служити також ядерний синтез, наприклад, синтез ядер атомів Гелію з ядер атомів Дейтерію і Тритію:



Внаслідок перебігу цієї реакції на кожен грам реакційної суміші виділяється $35 \cdot 10^{10}$ Дж енергії, тобто майже в 5 разів більше, ніж під час розпаду 1 г Урану–235. Проте, щоб забезпечити перебіг цієї реакції, потрібно досягти температури понад 1 млн. градусів. Нині вдалося здійснити тільки некеровану термоядерну реакцію синтезу ядер атомів Гелію, яка призводить до вибуху величезної сили (на цьому ґрунтується дія водневих бомб). У багатьох країнах ведуться дослідження в напрямку розробки керованого термоядерного процесу. Якщо це завдання буде успішно вирішено, то це буде новий принциповий крок в забезпеченні людства енергією.

1.2.2 Квантово – механічні уявлення. Квантові числа

Розвинута Е. Резерфордом ядерна модель будови атома була великим кроком вперед у розвитку теорії будови атома, однак вона не могла пояснити багатьох фактів, зокрема характеру розподілу електронів навколо ядра, а іноді й суперечила твердо встановленим фактам. Так, допускаючи коливання електронів, що обертаються навколо ядра, гіпотеза Е. Резерфорда не змогла пояснити специфіку електронів. Якщо прийняти ядерну модель будови атома за істину, то електрони під час обертання навколо ядра повинні поступово втрачати енергію і через деякий час падати на ядро, внаслідок чого атом припинив би своє існування. Цей висновок суперечить реальним властивостям атомів, які є стабільними утвореннями. До того ж постійне випромінювання енергії електронами під час їх обертання навколо ядра повинно привести до утворення суцільного спектра, а не лінійчастого, який спостерігався насправді. Отже, електрон, обертаючись навколо ядра, енергію не випромінює.

Усунув слабкі сторони гіпотези Е. Резерфорда видатний датський фізик Н. Бор, який запропонував теорію, що узгоджувала положення ядерної моделі будови атомів з характерними для них лінійчастими спектрами (квантова теорія світла).

Нагадаємо, що під час пропускання світла, яке випромінюється розпеченим тілом, що перебуває в твердому або рідкому стані, крізь скляну або кварцеву призму на екрані, розміщеному за призмою, з'являється суцільний спектр, видима ділянка якого – смуга з усіма барвами веселки. Це пояснюється тим, що випромінювання розпеченого твердого або рідкого тіла є електрома-

гнітними хвилями різних частот, які неоднаково заломлюються призмою і потрапляють на різні місця екрана.

Лінійчасті спектри одержують дифракцією світла, випроміненого розпеченими газами або парою. Кожному хімічному елементу відповідає певний спектр.

Природу лінійчастих спектрів пояснив Н. Бор у 1913 р., запропонувавши теорію, що об'єднала ядерну модель будови атома з квантовою теорією світла, висунутою видатним німецьким фізиком М. Планком. У 1900 р. М. Планк довів, що світлова енергія випромінюється і поглинається тілами не безперервно, а періодично, дискретно, тобто окремими порціями – **квантами**. Енергія E кожної такої порції залежить від частоти випромінювання ν і визначається за так званим рівнянням Планка:

$$E=h \cdot \nu,$$

де h – стала Планка, що дорівнює $6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

У 1905 р. А. Ейнштейн дійшов висновку, що електромагнітна (промениста) енергія існує тільки у формі квантів і що випромінювання є потоком неподільних матеріальних частинок–фотонів. Фотону властива корпускулярно-хвильова двоїстість.

Н. Бор, ґрунтуючись на положенні квантової теорії світла про дискретну, перервну природу світла і виходячи з лінійчастого характеру атомних спектрів, дійшов висновку, що енергія електронів в атомі змінюється стрибкоподібно. Основні положення своєї теорії Н. Бор сформулював трьома постулатами:

1) електрони можуть обертатися навколо ядра не по будь-яких, а тільки по деяких певних колових орбітах; ці орбіти називаються стаціонарними,

2) електрон, що обертається по стаціонарній орбіті, не випромінює електромагнітної енергії;

3) випромінювання (поглинання) енергії відбувається під час стрибкоподібного переходу електрона з однієї стаціонарної орбіти на іншу.

Перехід електрона з однієї орбіталі на іншу супроводжується випромінюванням або поглинанням кванта енергії, що дорівнює різниці енергій атома в кінцевому і вихідному станах.

Перехід електрона з більш віддаленої орбіталі на ближчу до ядра приводить до зменшення енергії атома, при цьому виділяється енергія у вигляді кванта електромагнітного випромінювання:

$$\Delta E=h \cdot \nu$$

Останнє рівняння дає змогу обчислити можливі частоти випромінювання, тобто розрахувати спектр атома.

Отже, теорія Бора не тільки пояснила фізичну природу атомних спектрів, а й дала змогу розрахувати їх.

Теорія Бора дала змогу пояснити і рентгенівські спектри. Оскільки частота рентгенівського проміння дуже велика, то вони, очевидно, утворюються під час переходу з орбіталі на орбіталь внутрішніх електронів.

Роль теорії Бора надзвичайно велика у вивченні електронних структур, хоч вона помилково допускала також можливість одночасного визначення положення та швидкості руху електрона навколо ядра атома. Найважливішим здобутком цієї теорії є те, що вона дала змогу встановити зв'язок між характером розподілу електронів і лінійчастими спектрами атомів відповідних елементів. Розрахунок спектра атома Гідрогену – це блискучий успіх теорії Бора. Однак теорія Бора не була досконалою, оскільки не могла пояснити деяких важливих спектральних характеристик багатоелектронних атомів, причину різної інтенсивності ліній в атомному спектрі Гідрогену тощо.

Подальші успіхи у вивченні електронних структур атомів пов'язані з квантовою механікою, яка виникла на шляху поширення уявлень про **корпускулярно-хвильову двоїстість** фотона на всі об'єкти мікросвіту, в тому числі й на електрони.

Французький фізик **Луї де Бройль** у 1924 р. зробив припущення, що корпускулярно-хвильова двоїстість властива не тільки фотонам, а й електронам. Рух будь-якої матеріальної частинки можна розглядати як хвильовий процес, і для нього справедливе співвідношення:

$$\lambda = \frac{h}{m \cdot v}$$

де λ , m і v – відповідно довжина хвилі, маса і швидкість руху матеріальної частинки.

Хвилі, які відповідають матеріальним частинкам, що рухаються, дістали назву хвиль де Бройля, а наведене вище співвідношення – **рівняння де Бройля**. Проте хвилі де Бройля не є матеріальними, тобто вони не пов'язані з перенесенням речовини або енергії, а є хвилями ймовірності.

Щодо електрона, гіпотеза де Бройля була підтверджена у 1927 р. американськими вченими К.Д. Девіссоном і Л.Х. Джермером, англійським вченим Дж. Томсоном і радянським вченим П.С. Тартаковським, які незалежно один від одного встановили, що під час пропускання пучка електронів крізь дифракційні ґратки спостерігається явище дифракції, аналогічне дифракції рентгенівського проміння. Електрони у цих дослідах поводити себе як хвилі, довжини яких точно збігалися з обчисленими за рівнянням де Бройля. Хвильові властивості електронів нині широко використовуються під час вивчення структури речовин за дифракцією електронів (метод електроннографії).

У 1925 р. німецький фізик **В. Гейзенберг** запропонував принцип невизначеності, згідно з яким **не можна одночасно встановити точне місце знаходження електрона в просторі і його імпульс** (імпульс, або кількість руху тіла – це добуток маси тіла на його швидкість: $p = m \cdot v$).

Іншими словами – чим точніше визначені координати частинки, тим більш невизначеним стає її імпульс, і, навпаки, чим точніше визначено імпульс, тим більш невизначеними є координати частинки. Принцип невизначеності математично можна записати так:

$$\Delta x \Delta p_x > h/2\pi$$

де Δx – невизначеність координат частинки (значення її координат в даний момент часу); Δp_x – невизначеність імпульсу частинки в напрямку координати x .

Принцип невизначеності – це одне з основних положень квантової механіки, він також носить назву **співвідношення невизначеностей**.

Отже, у квантовій механіці **електрон одночасно розглядається як частинка і як хвиля**. Властивості електрона як частинки полягають у його здатності виявляти свою дію тільки як цілого, хвильові властивості – в особливостях його руху, дифракції та інтерференції.

Оскільки електрон виявляє властивості хвилі, це дало змогу австрійському фізику **Е. Шредінгеру**, одному із засновників квантової механіки, у 1925 р. зробити припущення, що стан електрона в атомі можна описати за допомогою хвильової функції $\psi(x, y, z)$ як функції трьох координат. Він вивів рівняння, що пов'язує енергію системи з її хвильовим рухом, використавши відоме у фізиці рівняння стоячої електромагнітної хвилі.

Рівняння Шредінгера – складне диференціальне рівняння, розгляд його виходить за рамки курсу хімії. Розглянемо лише кінцеві висновки, які дає квантова механіка. Величина ψ^2 відображає густину ймовірності перебування електрона в певній ділянці простору. Квантова механіка не визнає поняття про траєкторію руху електрона (орбіту) і вводить поняття про електронний розподіл з певною хвильовою функцією, яку прийнято називати **атомною орбіталлю** (АО). Кожний електрон займає лише свою орбіталь. Основними характеристиками, що визначають рух електрона навколо ядра, є енергія та просторові особливості відповідної орбіталі.

Сукупність електронних (атомних) орбіталей, що належать одному енергетичному рівню, утворює **електронний шар**. Кожному енергетичному рівню відповідає певне **головне квантове число n** . Електрони першого К-шару, що перебувають найближче до ядра, мають головне квантове число, що дорівнює 1 ($n = 1$); для другого від ядра шару (L-шару) $n = 2$ т. д. Найбільше головне квантове число, тобто число енергетичних рівнів атома, що перебуває в незбудженому стані, дорівнює номеру періоду періодичної таблиці Д.І. Менделєєва, в якому перебуває елемент. Так, для елементів першого періоду – Гідрогену і Гелію – існує лише один основний квантовий рівень: К ($n = 1$); для елементів другого періоду є два значення головного квантового числа, тобто два енергетичні рівні: К ($n = 1$) і L ($n = 2$); для елементів третього періоду – три енергетичні рівні: К ($n = 1$), L ($n = 2$) і М ($n = 3$) і т. д. Отже, розподіл елементів за періодами тісно пов'язаний з розподілом електронів на

енергетичних рівнях атомів елементів. Кожному періоду відповідає певний набір головних квантових чисел, причому кількість їх і максимальне значення n дорівнюють номеру даного періоду.

Ще однією характеристикою електрона в атомі є **орбітальне квантове число**, яке визначає енергію енергетичного підрівня і характеризує форму електронної хмари (орбіталі). Головне квантове число впливає на енергію електрона сильніше, ніж побічне. Однак слід пам'ятати, що в межах одного енергетичного рівня електрон з більшим значенням побічного квантового числа має вищу енергію, ніж електрон з меншим значенням цього числа.

Орбітальне квантове число позначають літерою l ; орбітальне квантове число визначається орбітальним механічним моментом, тобто моментом кількості руху, що створюється електроном під час його обертання навколо ядра атома елемента. Воно може набувати значень тільки цілих чисел від 0 до $(n-1)$, де n – головне квантове число.

Різним значенням n відповідає різне число можливих значень l . Так, для першого енергетичного рівня можливий лише один енергетичний підрівень із значенням $l = 0$.

Для другого рівня ($n = 2$) існує два підрівня з $l = 0$ і $l = 1$. Третій рівень ($n = 3$) має три підрівні з побічними квантовими числами $l = 0$, $l = 1$ і $l = 2$. Взагалі число енергетичних підрівнів дорівнює номеру енергетичного рівня, тобто значенню головного квантового числа. Головне квантове число під час запису електронних формул позначається цифрами, а орбітальне буквами. Кожному значенню l відповідає така буква:

l	0	1	2	3
позначення	s	p	d	f

Відповідні орбіталі мають форми кулі (s -орбіталі), гантелі (p -орбіталі) (рис. 1) або більш складні форми (d -, f -).

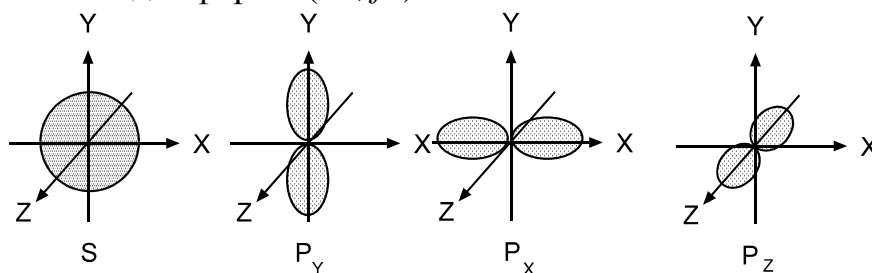


Рисунок 1 – Форми орбіталей

Згідно з рівнянням Шредінгера, орієнтація електронної хмари в просторі також чітко визначена і залежить від значення **магнітного квантового числа m** . Магнітне квантове число m визначає орієнтацію електронної орбіталі у магнітному полі на даному енергетичному підрівні. Воно може набувати будь-яких цілочисельних значень від $+l$ до $-l$, включаючи нуль. Отже, кожному значенню l відповідає $(2l+1)$ значень m . Енергія електрона не залежить від

величини m в межах певних значень орбітального квантового числа. Кількість різних значень m залежить від величини орбітального квантового числа і визначає кількість можливих орієнтацій електронної хмари у просторі, тобто кількість орбіталей на даному підрівні.

Так, для s – підрівня ($l = 0$) можливе тільки одне значення m ($m = 0$), тобто одна орбіталь; для p – підрівня ($l = 1$) – три значення ($-1, 0, +1$), тобто три орбіталі; для d – підрівня ($l = 2$) – п'ять значень m ($-2, -1, 0, +1, +2$), тобто п'ять орбіталей, оскільки кількість можливих на даному підрівні орбіталей, а отже, і кількість значень магнітного квантового числа дорівнює $(2l+1)$.

Спираючись на вищесказане, можна дати ще одне визначення атомної орбіталі (АО). **Атомна електронна орбіталь** – це стан електрона в атомі, що характеризується певними значеннями квантових чисел n , l і m , тобто певними розмірами, формою та орієнтацією в просторі електронної хмари.

Орбіталі іноді зображують у вигляді енергетичних комірок: для s – електронів – одна орбіталь, або одна енергетична комірка, для p – електронів – три, для d – електронів – п'ять, для f – електронів – сім.

Проте стан електрона в атомі, крім квантових чисел n, l і m , тобто перебування на певних рівнях, підрівнях і орбіталах, залежить також від його власного стану, не пов'язаного з обертанням електрона навколо ядра. Цей власний стан характеризується **спіновим квантовим числом**. Спін виявляється в існуванні в електрона власного моменту імпульсу і зв'язаного з ним магнітного моменту. Спін електрона може мати тільки два значення: $+1/2$ і $-1/2$ (знаки «плюс» і «мінус» відповідають протилежним напрямкам).

Для унаочнення кожний електрон на орбіталі позначають стрілкою в енергетичній комірці \uparrow . Якщо ж на одній орбіталі перебувають два електрони, то вони повинні мати різні спінові числа. Це можна зобразити так: $\uparrow\downarrow$. Протилежно направлені спіни двох електронів називають **антипаралельними**.

1.2.3 Порядок заповнення атомних орбіталей. Будова електронних оболонок

В багатоелектронних атомах стан кожного електрона визначається значеннями чотирьох квантових чисел n , l , m і s . В багатоелектронних атомах кожен окремий електрон рухається не тільки в полі ядра атома, а й у полі інших електронів. У цьому разі електронні хмари окремих електронів ніби зливаються в одну загальну багатоелектронну хмару.

Стан електронів у багатоелектронних атомах і в молекулах описують наближеним розв'язком рівняння Шредінгера, оскільки точний його розв'язок дуже складний. Для всіх наближених методів розв'язування цього рівняння загальним є так зване одноелектронне наближення, тобто припущення, що хвильову функцію багатоелектронної системи можна подати у вигляді суми хвильових функцій окремих електронів. У цьому разі рівняння Шредінгера можна розв'язати окремо для кожного електрона.

Оскільки електрон у багатоелектронному атомі не тільки притягується ядром, а й відштовхується іншими електронами, які розміщені між цим елек-

троном і ядром, то його енергетичний стан залежить не тільки від головного квантового числа n , а також і від орбітального квантового числа l . Це підтверджено дослідженнями спектрів багатоелектронних атомів. Енергія електрона зростає як із збільшенням n , так і із збільшенням l . Послідовність енергетичних рівнів електронів у порядку зростання їх енергії

$$1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s < 4f \approx 5d < 6p < 7s < 5f \approx 6d < 7p.$$

У багатоелектронних атомах орбіталі заповнюються електронами в міру зростання їх енергії, доки не розмістяться всі електрони. Електронні оболонки формуються з обов'язковим дотриманням таких правил:

1) електрони насамперед займають орбіталі з найнижчими рівнями енергії;

2) під час заповнення еквівалентних орбіталей (наприклад: p_x, p_y, p_z) нижчому рівню енергії відповідає розміщення електронів з паралельними спінами (**правило Гунда**);

3) в атомі не може бути навіть двох електронів з чотирма однаковими квантовими числами (**принцип Паулі**).

Згідно з принципом Паулі, на кожній орбіталі, яка характеризується певними значеннями чисел n , l і m , може перебувати не більш ніж два електрони, спіни яких протилежно направлені. Два електрони, що перебувають на одній орбіталі і мають протилежно направлені спіни, називаються **спареними**; поодинокий електрон на орбіталі називається **неспареним**. За принципом Паулі можна підрахувати, яке максимальне число електронів може перебувати на різних енергетичних рівнях і підрівнях в атомі. Оскільки на даному рівні n може бути стільки ж підрівнів, а для кожного підрівня існує $2l + 1$ орбіталей, можна підрахувати, що на s -підрівні (одна орбіталь) може перебувати не більш ніж два електрони, на p -підрівні (три орбіталі) – шість, на d -підрівні (п'ять орбіталей) – десять електронів, на f -підрівні (сім орбіталей) – чотирнадцять електронів. Максимальне число електронів N на енергетичному рівні виражається формулою:

$$N = 2n^2,$$

де n – головне квантове число.

За цією формулою можна довести, що в першому, другому, третьому і четвертому електронних шарах може перебувати не більш ніж 2, 8, 18 і 32 електрони.

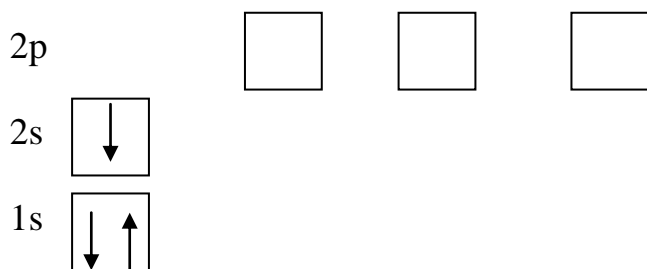
Найстійкішому стану електрона в атомі відповідає мінімальне значення його енергії, будь-який інший його стан є збудженим, нестійким, з нього електрон самовільно переходить у стан з нижчим рівнем енергії.

Будову електронних оболонок атомів елементів прийнято записувати за допомогою електронних формул. Електронну структуру атома Гідрогену, що

перебуває в незбудженому стані, можна записати формулою $1s^1$ або подати схемою $\boxed{\downarrow}$, атома Гелію—формулою $1s^2$ або схемою $\boxed{\downarrow\uparrow}$

У цих електронних формулах арабськими цифрами позначають енергетичні рівні, а латинськими літерами – підрівні. Вгорі, справа від літери, що позначає тип орбіталі, зазначається арабськими цифрами число електронів на даному підрівні.

В атомі Літію, з якого починається другий період, третій електрон уже не може розміститись на орбіталі першого ($n=1$) електронного шару, тому він займає s -орбіталь другого шару. Електронна формула атома Літію $1s^2 2s^1$, а схематично має вигляд:



ця схема показує, що електрони Літію (а їх три) розміщені на двох енергетичних рівнях: перший від ядра рівень, який складається з одного підрівня, повністю заповнений електронами; другий рівень, останній, складається з двох підрівнів ($1s$ і $2p$).

В атома Карбону число електронів на $2p$ – підрівні зростає до 2; електронна формула атома Карбону $1s^2 2s^2 2p^2$. Згідно з правилом Гунда, два p -електрони розміщуються так, щоб спіни їх були паралельними. Аналіз атомного спектра Карбону показав, що для незбудженого стану атома Карбону справедлива схема, що відповідає найбільшому можливому значенню сумарного спіну атома (сума спінів усіх електронів, що входять до складу атома).

Отже, наведене вище **правило Гунда** можна сформулювати і так:

стійкому стану атома відповідає такий розподіл електронів у межах енергетичного підрівня, за якого абсолютне значення сумарного спіну атома максимальне.

Правило Гунда стверджує, що максимальне значення сумарного спіну атома відповідає стійкому, незбудженому стану, в якому атом має найменшу можливу енергію, але воно не забороняє іншого розподілу електронів в межах підрівня. За будь-якого іншого розподілу електронів енергія атома буде більшою, й атом перебуватиме у збудженому, нестійкому стані.

Енергія електрона в багатоелектронному атомі визначається величинами не тільки головного, а й орбітального квантових чисел. Послідовність заповнення атомних електронних орбіталей залежно від значень n і l досліджував російський вчений В.М. Клечковський, який сформулював таке положення (**правило Клечковського**):

Із збільшенням заряду ядра атома послідовне заповнення електронних орбіталей відбувається від орбіталей з меншим значенням суми голо-

вного й орбітального квантових чисел ($n + l$) до орбіталей з більшим значенням цієї суми (перше правило Клечковського)

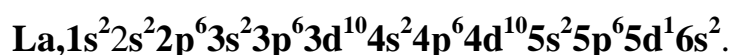
Електронна будова атомів Калію і Кальцію відповідає цьому правилу; справді, для $3d$ -підрівня ($n = 3, l = 2$) сума $n + l$ дорівнює 5, а для $4s$ -підрівня ($n = 4, l = 0$) ця сума дорівнює 4. Отже, енергія $4s$ – підрівня менша, ніж $3d$ – підрівня, тому $4s$ -підрівень повинен заповнюватись раніше $3d$. Звідси випливає, що порушення послідовності заповнення електронами електронних орбіталей в атомів елементів четвертого періоду зумовлене енергетичними причинами.

Послідовність заповнення електронами енергетичних підрівнів атомів наступних за Кальцієм елементів, зокрема Скандію ($Z=21$), визначається за таким правилом:

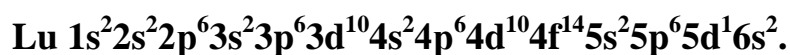
за однакових значень суми ($n + l$) заповнення орбіталей відбувається послідовно у напрямку зростання головного квантового числа (друге правило Клечковського)

Це пояснюється тим, що енергію електрона більшою мірою визначає не орбітальне, а головне квантове число. Ось чому спочатку повинен заповнюватись електронами $3d$ підрівень а потім $4p$ -підрівень, і електронна формула атома Скандію буде $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$. У решти атомів елементів четвертого періоду електрони заповнюють зовнішній електронний шар включно до кріптону: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$.

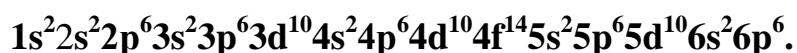
Заповнення електронних шарів атомів елементів п'ятого періоду відбувається так само, як і атомів елементів четвертого періоду. Заповнення електронних шарів атомів елементів шостого періоду має свою особливість. Як і в двох попередніх великих періодах, після заповнення електронами зовнішнього електронного шару атомів цезію і барію в атомі Лантану починає заповнюватись $5d$ -підрівень передостаннього енергетичного рівня, і його електронна формула така:



Проте в атомах наступних елементів з протонними числами 58–71 (Лантаноїдів) з'являються $4f$ -електрони. В атомі останнього елемента цієї родини четвертий електронний шар досягає повного завершення і стабілізації, електронна формула 71-го елемента – Лютецію - така:



Заповнення $5d$ -підрівня, розпочате в атомі Лантану, відновлюється в атомі гафнію, 72-го елемента, і закінчується в атомі 80-го елемента – Меркурію; у наступних елементів – з 81-го по 86-й – відбувається заповнення $6p$ -підрівня. Період закінчується інертним елементом Радон, електронна формула атома якого така:



Структура електронних оболонки атомів елементів сьомого періоду (поки ще незавершеного) має такий самий характер, як і в атомів елементів шостого періоду.

1.2.4 Теорія кварків. Кварки – елементарні частинки і фундаментальні складові матерії

Дослідження останніх десятиліть ХХ ст. показали відносність вживання терміну «елементарні» до ряду частинок. Зокрема виявлено внутрішню структуру протона, нейтрона, інших частинок. Вони складаються з кварків, пар «кварк-антикварк» та глюонів (кванти поля). В свою чергу кварки, можливо, теж мають свою структуру, хоча на сучасному рівні знань вони є фундаментальними складовими адронів. Починаючи з 1932 року було відкрито понад 500 елементарних частинок і це число зростає й надалі.

За властивостями елементарні частинки поділяють на такі групи: фотони, лептони, мезони й баріони (нуклони й гіперони). Майже всі елементарні частинки нестабільні (за винятком електрона, протона, нейтрона, нейтрино, фотона).

Адрони – клас елементарних частинок, до якого належать лише частинки, що беруть участь у сильних взаємодіях. Адрони – найчисленніша група елементарних частинок – їх нараховується близько 400. За значенням спіну адрони поділяють на дві великі групи: баріони мають напівцілий спін, тобто є ферміонами. Баріони характеризуються адитивним квантовим числом – баріонним зарядом. Баріонами є, наприклад, складові атомного ядра – протони та нейтрони. Мезони мають цілий спін, тобто є бозонами. Баріонний заряд у мезонів відсутній. До мезонів належать піони, каони тощо.

Кваркова модель була незалежно запропонована фізиками Маррі Гелл-Манном і Джорджем Цвейгом в 1964 році. Пропозиція надійшла незабаром після формулювання Гелл-Манном в 1961 системи класифікації частинок, відомої як симетрія ароматів (SU). Фізик Юваль Неєман незалежно розробив подібну схему в цьому ж році.

Кварки (від англ. *quark*) – елементарні частинки і фундаментальні складові матерії. Кварки об'єднуються, створюючи композитні частинки, адрони, в тому числі й найбільш стабільні серед них протони і нейтрони, складові атомних ядер. Кварки ніколи не спостерігалися в вільному стані; вони можуть бути знайдені тільки в межах адронів, таких як мезони і баріони.

Теорія кварків – це теорія будови адронів. Основна ідея цієї теорії дуже проста: всі адрони побудовані з більш дрібних частинок – кварків. Кварки несуть дробовий електричний заряд, що становить або $-1/3$, або $+2/3$ заряду електрона. Комбінація з двох і трьох кварків може мати сумарний заряд, який дорівнює нулю або одиниці. Усі кварки мають спін $1/2$, вони є ферміонами, відповідно до теореми Паулі. Вони підпорядковуються принципу заборони Паулі, тобто, два однакові ферміони не можуть одночасно бути в одному й тому ж квантовому стані. Стандартна модель є теоретичною основою опису всіх відомих на сьогодні елементарних частинок. У цій моделі кварки мають

шість різних ароматів: верхній, нижній, дивний, чарівний, красивий і правдивий (табл. 1). Античастинки кварків називають антикварками і позначають ризикою над символом для відповідного кварка.

Таблиця 1 – Властивості кварків

Символ	Назва		Заряд	Маса
	укр.	англ.		
Перше покликання покликання				
d	нижній	down	-1/3	4,8±0,5±0,3 МэВ/c ²
u	верхній	up	+2/3	2,3±0,7±0,5 МэВ/c ²
Друге покликання				
s	дивний	strange	-1/3	95 ± 5 МэВ/c ²
c	чарівний	charm	+2/3	1275 ± 25 МэВ/c ²
Третє покликання				
b	красивий	beauty	-1/3	4180 ± 30 МэВ/c ²
t	правдивий	truth	+2/3	174340 ± 650 МэВ/c ²

Кварки мають різні внутрішні властивості – електричний заряд, масу, кольоровий заряд і аромат, тому кварки є частинками, що беруть участь у всіх чотирьох фундаментальних взаємодіях: електромагнітній, гравітаційній, сильній і слабкій.

Кварк одного аромату може перетворюватись в кварк іншого аромату тільки через слабку взаємодію, одну з чотирьох фундаментальних взаємодій в фізиці. Поглинаючи або випускаючи W-бозон, будь-який кварк верхнього типу (u, c, t) може перетворитись в кварк нижнього типу (d, s, b) або навпаки. Цей механізм зміни аромату спричиняє радіоактивний β-розпад, в якому нейтрон перетворюється в протон, електрон і антинейтрино. Це відбувається, коли один з нижніх кварків в нейтроні (udd) розпадається на кварк, випускаючи віртуальний W-бозон перетворюючи нейтрон в протон (uud). W-бозон потім розпадається на електрон і антинейтрино.



β-розпад і зворотній до нього процес часто використовують в медицині, в позитронно-емісійній томографії (ПЕТ) і в експериментах з виявлення нейтрино.

Кварки можуть поєднуватись між собою одним із двох можливих способів: або трійками, або парами кварк – антикварк. Із трьох кварків складаються порівняно важкі частинки – баріони; найбільш відомі баріони – нейтрон і протон. Більш легкі пари кварк – антикварк утворюють частинки, які одержали назву мезонів. Наприклад, протон складається з двох u - та одного d кварка (uud), а нейтрон – із двох d- кварків і одного u-кварка (udd). Щоб це

"тріо" кварків не розпадалося, необхідна сила, яка б їх утримувала, якийсь "клей".

Згідно з квантовою хромодинамікою (КХД), кварки мають кольоровий заряд. Існує три типи кольорових зарядів, довільно названі синій, зелений і червоний. Кожен з них доповнюється антикольором: антисиній, антизелений і античервоний. Кожен кварк є переносником кольору, а антикварк – антикольору.

Система притягання і відштовхування між кварками різних кольорів і антикольорів називається сильною взаємодією, яка опосередковується глюонами. Теорія, що описує сильну взаємодію. Називається квантовою хромодинамікою. Кварк, що має певний колір може утворити зв'язану систему з антикварком відповідного антикольору. В результаті, утворена система буде кольорово нейтральною; кварк з кольором ζ плюс антикварк з кольором $-\zeta$ в результаті матимуть кольоровий заряд 0 (або білий) і сформуєть мезон. Аналогічним чином, комбінація з трьох кварків, кожен з різним кольоровим зарядом, приведе до «білого» кольорового заряду і утворення баріона.

У даний час, більшість фізиків вважає кварки справді елементарними частинками – точковими, неподільними, що не мають внутрішньої структури. У цьому відношенні вони нагадують лептони, і вже давно є гіпотеза, що між цими двома різними, але подібними за своєю структурою сімействами повинен існувати глибокий взаємозв'язок. Таким чином, найбільш ймовірне число насправді елементарних частинок (не враховуючи частинки, що переносять фундаментальні взаємодії) на кінець XX ст. дорівнює 48. Із них: лептонів $(6 \cdot 2) = 12$ плюс кварків $(6 \cdot 3) \cdot 2 = 36$.

Приклади розв'язання типових задач за темою 1.2

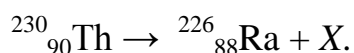
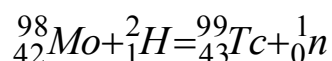
Задача 1.

Складіть електронну формулу елемента з порядковим номером 41. Скільки неспарених електронів має атом цього елемента?

Розв'язання:

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

$$A_r = \frac{0,786 \cdot 24 \cdot n + 0,101 \cdot 25 \cdot n + 0,113 \cdot 26 \cdot n}{n} = 24,327$$



$$230 = 226 + A; \quad A = 4;$$

Усі підрівні, крім $4d$, заповнені повністю, тому неспарені електрони можуть бути тільки на $4d$ підрівні. Розміщення електронів в межах підрівня

здійснюється згідно з правилом Гунда, тобто всього в атомі Nb 3 неспарених електрони.

Задача 2.

Який з кожної пари елементів виявляє більші неметалічні властивості?
($C - N$; $O - S$; $Cl - Ar$).

Розв'язання:

Неметалічні властивості в періодичній системі зростають у періодах зліва - направо, в групах знизу - наверх. Тому азот і кисень в перших парах елементів мають більші неметалічні властивості. В третьому випадку хлор виявляє більші неметалічні властивості, тому що аргон – інертний (благородний) газ, який нездатний до приймання електрона.

Задача 3.

Природний магній складається з трьох нуклідів з масовими числами 24, 25 і 26, зміст яких становить відповідно 78,6%, 10,1% і 11,3%. Визначити відносну атомну масу магнію.

Розв'язання:

Відносна атомна маса – це середнє значення атомних мас природної суміші ізотопів. Нехай загальна кількість атомів магнію – n . Тоді нуклідів магнію з масовими числами 24, 25 і 26 буде відповідно: $0,786n$, $0,101n$ і $0,113n$. Їх маси становитимуть: $0,786 \cdot 24 \cdot n$, $0,101 \cdot 25 \cdot n$ і $0,113 \cdot 26 \cdot n$.

Середня маса дорівнює:

$$A_r = \frac{0,786 \cdot 24 \cdot n + 0,101 \cdot 25 \cdot n + 0,113 \cdot 26 \cdot n}{n} = 24,327$$

Відповідь: відносна атомна маса 24,327.

Задача 4.

Закінчити рівняння ядерного перетворення: ${}_{42}^{98}Mo + {}_1^2H = X + {}_0^1n$. Ізотоп якого елемента утворюється при цьому. Скільки протонів і нейтронів міститься в його ядрі?

Розв'язання:

Під час ядерних перетворень виконуються закони збереження заряду і маси. Заряди ядер атомів наведені в лівому нижньому кутку від символу елемента, а масові числа - в лівому верхньому кутку.

Масове число невідомого елемента дорівнює: $98 + 2 - 1 = 99$, а його заряд: $42 + 1 - 0 = 43$.

Відповідь: Заряд ядра визначає елемент. Порядковим номером 43 відповідає елементу Технецію:

Кількість протонів дорівнює заряду ядра - 43, кількість нейтронів - різниці між масовим числом і зарядом ядра: $99 - 43 = 56$.

Задача 5.

Ядро Торію ${}^{230}_{90}\text{Th}$ перетворилось у ядро Радію ${}^{226}_{88}\text{Ra}$. Яку частинку випромінило ядро Торію?

Розв'язання:

Запишемо рівняння ядерної реакції, позначивши невідому частинку X :
Із законів збереження нуклонного та протонного чисел маємо:

$$90 = 88 + Z; \quad Z = 2.$$

Отже: ${}^A_Z X = {}^4_2 X$

Відповідь: Це α - частинка (${}^4_2\alpha$).

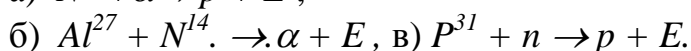
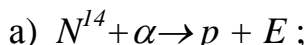
Завдання для самоконтролю за темою 1.2

Питання:

1. В чому суть корпускулярно-хвильової природи електрона?
2. З яких частинок складається атом?
3. Які розміри мають ядра атомів та самі атоми?
4. Які елементарні частинки Ви знаєте?
5. Що таке ізотопи?
6. Які види радіоактивності Ви знаєте?
7. За допомогою яких квантових чисел описують поведінку електронів в атомі?
8. Як складаються електронні формули. Сформулюйте принцип Паулі. Сформулюйте правило Гунда.
9. Теорія кварків. Які види та властивості мають кварків?
10. За властивостями елементарні частинки поділяють на які групи?

Задачі:

1. Визначити, ізотоп якого елемента (E) утворюється при ядерних перетвореннях:



2. Мідь у природі зустрічається у вигляді ізотопів з масовими числами 63 і 65, вміст яких становить 73 і 27 % відповідно. Обчисліть середню атомну масу міді.

3. Хлор в природі зустрічається у вигляді ізотопів з масовими числами 35 і 37. Встановіть вміст кожного ізотопу, якщо відомо, що атомна маса хлору становить 35,45.

4. Складіть електронну формулу технецію. Який сумарний спін мають всі його електрони.

5. Визначити максимально можливу кількість електронів на p , d , f - орбіталях.

6. Атому якого елемента відповідає електронна формула $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$. Яку кількість неспарених електронів має цей елемент?

7. Яку кількість протонів і нейтронів містить ядро атома фтору? Запишіть його електронну формулу.

8. Складіть електронну і електронно-графічну формули атома елемента (E), що утворюється за ядерною реакцією ${}_{29}\text{Cu}^{63} + p = E + n$

9. Складіть електронну формулу елемента з порядковим номером 55. До якого електронного сімейства відноситься цей елемент?

10. Визначьте максимально можливу кількість електронів на 3, 4, 5 електронних рівнях.

Тема 1.3 Періодичний закон та періодична система Д.І. Менделєєва

1.3.1 Історія відкриття періодичного закону Д.І. Менделєєва

Найважливішою подією в хімії після розробки атомно-молекулярної теорії було відкриття періодичного закону. В середині минулого століття хімікам було відомо близько 60 елементів. Спроби класифікувати хімічні елементи робились ще Д.Л. Лавуазьє та Й.Я. Берцеліусом, які поділили всі елементи на **метали** та **неметали**. Ця перша класифікація, незважаючи на обмеженість, не позбавлена логічної основи. Для опису властивостей того чи іншого елемента ми й досі користуємось ґрунтовними ознаками, які властиві металам та неметалам. Проте вся багатогранність хімічних перетворень елементів не може бути зведена до двох типів ознак – металічності і неметалічності.

У ХІХ ст. до питання класифікації хімічних елементів приверталась увага багатьох хіміків-дослідників. З відкриттям подібності властивостей багатьох елементів вчені почали пошуки взаємозв'язку між хімічними елементами.

Так, німецький хімік Й.В. Деберейнер, який звернув увагу на існування ряду потрійних аналогій серед хімічних елементів, у 1829 р. сформулював **правило тріад**. Між трьома спорідненими елементами в кожному ряду існує залежність: атомна маса середнього елемента є середнім арифметичним атомних мас легшого та важчого елементів. Наприклад, у ряду СІ, Вг, І атомна маса бромю обчислюється як середнє арифметичне атомних мас Хлору та йоду, тобто $(35,5 + 127) : 2 = 80$.

Проте Й.В. Деберейнер не зміг згрупувати всі елементи в тріади (він виявив тільки п'ять тріад); крім того, відкрите ним часткове правило не забезпечувало можливості наукового передбачення.

Ідея Й.В. Деберейнера знайшла розвиток у дослідженнях Д.П. Кука, М. Петтенкофера, Ж.Б. Дюма, Е. Ленсена, однак і ці вчені не змогли згрупувати в тріади всі елементи, окремі тріади були представлені одним або двома елементами.

Другу групу класифікацій елементів становлять спроби об'єднати елементи за валентністю або за іншими ознаками. Так, у 1857 р. Ф.В. Гінрікс запропонував радіально-колову таблицю, де на кожному з одинадцяти радіусів були розміщені подібні елементи (галогени, лужні метали тощо).

Французький геолог Б.де Шанкуртуа в 1863 р. розмістив всі елементи в порядку зростання їхніх атомних мас по висхідній спіралі і виявив подібність між елементами, що потрапляли на одну й ту саму твірну циліндра.

У 1864 р. англійський хімік Дж. Ньюлендс виділив вісім груп подібних елементів, розмістивши їх у порядку зростання атомних мас. Він помітив, що кожний восьмий елемент за властивостями подібний до першого (правило октав). Проте часто дуже подібні елементи не попадали в один ряд, елементи розміщувались не закономірно, а підганялись під емпіричне правило. Заслугою Дж. Ньюлендса є те, що він вперше почав оперувати поняттям «порядковий номер» (за сучасною термінологією «протонне число»).

Німецький хімік Л. Мейер найближче підійшов до відкриття періодичного закону. У 1864 р. він опублікував схему, в якій елементи було розділено на шість груп за валентністю.

Л. Мейер розмістив елементи в порядку зростання їхніх атомних мас і помітив, що подібні елементи знаходяться в одних і тих самих вертикальних стовпчиках. Проте Л. Мейер не зміг зробити жодних теоретичних висновків із своїх спостережень. У 1870 р. Л. Мейер вдруге опублікував цю схему у формі таблиці, в якій елементи були розділені на дев'ять стовпчиків, а в пояснювальному тексті говорилось про хімічну періодичність. Однак ця робота була виконана під впливом повідомлення Д.І. Менделєєва про періодичну систему, яке було зроблено на рік раніше, у 1869 р.

Попередники Д.І. Менделєєва не змогли відкрити періодичний закон з двох причин: по-перше, всі вони зосереджували увагу не на законі, що повинен визначати природу класифікації елементів, а на правилах цієї класифікації; по-друге, метод їхніх досліджень був метафізичним. У зв'язку з цим Д.І. Менделєєв, характеризуючи попередні спроби класифікації хімічних елементів, підкреслював штучність попередніх систем, оскільки їм не вистачало об'єктивної основи. Формальна логіка, застосована попередниками Д.І. Менделєєва як основний метод пізнання, зумовила поділ елементів на групи, різко відділені одна від одної, не давала змоги за подібністю виявити відмінність. Водночас Д.І. Менделєєв завжди наголошував, що всі попередні спроби класифікації хімічних елементів мали велике значення і стали передумовою відкриття періодичного закону.

Історія відкриття періодичного закону підкреслює, яке величезне значення в творчості вченого мав матеріалістичний світогляд.

Д.І. Менделєєв відкрив періодичний закон у 1869 р. і сформулював його так:

властивості простих тіл, а також форми і властивості сполук елементів перебувають у періодичній залежності від величини атомних ваг елементів.

Розміщуючи всі елементи в порядку зростання їхніх атомних мас, Д.І. Менделєєв дійшов висновку, що подібні елементи чергуються через правильні інтервали, іноді розміщуються поряд; що для елементів дуже важливим є місце, яке вони займають у природньому ряду. Талановитий учений розглядав кожний елемент не ізольовано від інших, а в їх органічному взаємозв'язку. Саме це дало йому змогу виявити закономірний характер зміни властивостей як подібних, так і відмінних за хімічною природою елементів у їх загальному ряду.

Періодичний закон не можна звести до короткої формули. Зміст його слід виражати положеннями, наведеними нижче.

1. Всі види речовин складаються з хімічних елементів – різних типів атомів.

2. Хімічні елементи можна розмістити в ряд, у якому кожний елемент характеризується тільки йому властивим протонним числом і в якому всі елементи перебувають у тісному взаємозв'язку і взаємозалежності.

3. Знаючи місце хімічного елемента у природньому ряду, можна описати його властивості, визначити валентність, атомну масу, передбачити синтез нових сполук, до складу яких входять ті чи інші елементи.

4. Із збільшенням протонних чисел хімічних елементів їхні властивості змінюються періодично. Через певне число номерів (не завжди одне й те саме) повторюються валентності елементів, загальні формули їхніх хімічних сполук тощо.

5. Подібні елементи, крім періодично віддалених, можуть розміщуватись поряд. Знаючи послідовності розподілу елементів і характер подібності між ними, можна передбачати існування нових елементів, прогнозувати їхні властивості.

6. Періодичний закон конкретизовано виражений у вигляді періодичної системи елементів (періодичної таблиці).

Кожне з цих положень є важливим для правильного розуміння значення відкриття, зробленого Д.І. Менделєєвим.

1.3.2 Періодична система елементів

Періодична система хімічних елементів – це конкретизований (табличний) вираз періодичного закону. Відомо багато варіантів періодичної системи. Часто користуються так званим «довгоперіодним» варіантом, в якому великі періоди не поділяються на парний і непарний ряди, а записуються в один ряд. Слід зазначити, що менделєєвський варіант періодичної системи, який виявився найбільш довговічним і досконалим, включав не тільки відомі елементи, а й ті, що ще мали бути відкриті в майбутньому.

Існує дві основні структурні одиниці періодичної системи: період і група.

Період – це ряд хімічних елементів, розміщених за зростанням їхніх протонних чисел, і який розпочинається з лужного металу (перший період – з Гідрогену) і закінчується інертним газом.

Є сім періодів: один найменший (він складається з двох елементів – Гідрогену і Гелію), два малих (по вісім елементів), два великих (по вісімнадцять елементів), шостий період **найбільший** (32 елементи), а останній період – **незакінчений**.

У періодах простежується поступове послаблення металічних властивостей елементів і наростання неметалічних з переходом до інертних газів, що наочно можна показати на прикладі елементів другого періоду. Період розпочинається з Літію – одновалентного елемента з властивостями металу, – що енергійно розкладає воду з утворенням луку та водню. За Літієм розміщений Берилій – двовалентний елемент з властивостями металу, що повільно розкладає воду за звичайної температури. За Берилієм іде Бор – тривалентний елемент із слабо вираженими неметалічними властивостями, а далі розміщуються Карбон – чотиривалентний неметал, Нітроген – елемент із досить різко вираженими неметалічними властивостями, Оксиген – типовий неметал, Флуор – найактивніший з неметалів. Період закінчується інертним газом – Неоном.

Порівнюючи елементи великих періодів, можна помітити деяку неспідовність зміни їхніх властивостей: спочатку їхні металічні властивості послаблюються, потім дещо наростають і знову послаблюються з переходом до елементів неметалічної природи. Так, у п'ятому періоді металічні властивості, які різко виявлені в Рубідію, послаблюються від елемента до елемента, і найпасивніші метали цього періоду – Рутеній, Родій, Паладій за пасивністю нагадують інертні елементи. Елементи цього періоду, що розмішені за Паладієм (Аргентум, Кадмій, Індій, Станум тощо), виявляють вищу металічність.

Другою важливою структурною одиницею періодичної системи є **група**.

Група – ряд (вертикальний стовпчик) подібних елементів, що належать до різних періодів.

Кожна група є ніби природною родиною елементів. Всього в періодичній системі є вісім груп елементів. До кожної групи входять по одному елементу з малих періодів, по два елементи – з великих, оскільки великий період складається з двох рядів, і з кожного з них до тієї чи іншої групи повинен входити один елемент. Кожна група складається з двох підгруп: **головної і побічної**. Це можна пояснити тим, що елементи, які входять до даної групи з двох рядів (парного і непарного) одного й того самого періоду, не цілком подібні за своїми властивостями.

До головної підгрупи належать типові елементи (Д.І. Менделєєв називав типовими елементи малих періодів) і подібні до них елементи великих періодів. Решта елементів даної групи належить до побічної підгрупи. Так, до головної підгрупи першої групи належать типові елементи – Літій, Натрій і подібні до них Калій, Рубідій, цезій, Францій (всі вони є лужними металами); до побічної підгрупи першої групи належать Купрум, Аргентум, Аурум.

Крім груп і підгруп у періодичній системі є ряди подібних елементів, які розмішені в одній і тій самій групі і в одному періоді (за винятком платинових металів). Ці ряди елементів називаються родинами. Так, до родини Феруму належать Ферум, Кобальт і Нікол; до родини платинових металів входять шість елементів (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt); до родини **Лантаноїдів** – елементи з протонними числами 57–71, які дуже подібні між собою; родина **актиноїдів** містить чотирнадцять елементів з протонними числами 90–103, що йдуть за актинієм і дуже подібні між собою за властивостями.

Лантаноїди та актиноїди здебільшого виносять у самостійні ряди, які розміщують унизу періодичної таблиці елементів.

Встановлюючи місце елемента в періодичній таблиці, Д.І. Менделєєв керувався всією сукупністю його властивостей. Хоч у своїх працях він прямо не говорив про порядковий номер як фундаментальну характеристику хімічного елемента, але це відчувалось у кожній його праці, де йшлося про періодичний закон. Пізніші дослідження показали, що розміщення Д.І. Менделєєвим елементів у періодичній системі є правильним і відповідає будові їхніх атомів.

Отже, в періодичній системі властивості елементів, їхні атомні маси, валентність, хімічний характер змінюються як у групах, так і в періодах у пе-

вній послідовності. Знаючи положення елемента в таблиці, можна досить точно визначати його властивості, оскільки місце елемента в таблиці визначається його властивостями.

1.3.3 Залежність властивостей елементів від положення в періодичній системі

Вище було розглянуто як змінюються металічні та неметалічні властивості за періодами і групах періодичної системи. Терміни “металічні” та неметалічні властивості є якісними. В сучасній хімії запроваджено конкретні кількісні показники властивостей елементів.

Поведінка атомів у хімічних процесах значною мірою залежить від того, наскільки міцно їхні електрони утримуються на орбіталях. Для того, щоб це встановити, насамперед розглянемо закономірності зміни атомних та іонних радіусів. Поняття про розмір атома не є точним, оскільки електронні хмари не мають різко окреслених меж. Практично доводиться мати справу з радіусами атомів, сполучених між собою тим або іншим типом хімічного зв'язку. Такі радіуси слід розглядати як деякі ефективні величини (тобто такі, що виявляють себе в дії). Ефективні радіуси визначають під час вивчення будови молекул і кристалів. Якщо уявити атоми в кристалах простої речовини у вигляді куль, що дотикаються одна до одної, то можна вважати, що відстань між ядрами сусідніх атомів дорівнює подвоєному радіусу атома. Щоб визначити радіус атома, потрібно найменшу між'ядерну відстань поділити пополам.

Заряджені частинки, що утворюються внаслідок втрати атомом одного чи кількох електронів або внаслідок приєднання до атома зайвих електронів, називаються іонами. Іони позначають такими самими хімічними символами, як і атоми, зазначаючи справа вгорі їхні заряди, наприклад: Al^{3+} , Cl^- .

Втрата атомом електронів приводить до зменшення його ефективного розміру, а приєднання електронів – до збільшення. Ось чому радіус катіона (позитивно зарядженого іона) менший, а радіус аніона (негативно зарядженого іона) більший, ніж радіус відповідного нейтрального атома. Так, радіус атома Калію становить 0,236 нм, а радіус іона Калію K^+ - 0,133 нм; радіуси атома Хлору Cl та іона Хлору Cl^- відповідно дорівнюють 0,099 і 0,181 нм.

Зміна радіусів атомів елементів у періодичній системі має періодичний характер. У періодах атомні та іонні радіуси елементів із збільшенням заряду ядра атома, як правило, зменшуються. Максимальне зменшення радіусів спостерігається в атомах та іонах елементів малих періодів, що можна пояснити посиленням притягання електронів зовнішнього шару до ядра по мірі зростання його заряду. Для елементів великих періодів характерне плавніше зменшення радіусів атомів та іонів елементів, що зумовлено заповненням d – та f – підрівнів. Такий ефект називається відповідно d – і f – стисненням. Ефекти d – і f – стиснення пояснюються тим, що в атомах d –елементів (f –елементів) число електронних шарів однакове, із збільшенням заряду ядра посилюється притягання електронів до ядра, внаслідок чого радіуси іонів зменшуються.

У підгрупах елементів радіуси атомів і однотипних іонів, як правило,

зростають, більшою мірою в підгрупах елементів, що характеризуються заповненням s – та p –підрівнів зовнішнього електронного шару, і меншою мірою – тих, що характеризуються заповненням d –підрівнів.

Слід зазначити ще одну особливість підгруп атомів елементів, що характеризуються забудовою d – підрівнів. Атомні та іонні радіуси елементів, розміщених у п'ятому та шостому періодах, приблизно однакові. Це пояснюється тим, що зростання радіусів атомів і іонів за рахунок збільшення числа електронних шарів у разі переходу від п'ятого до шостого періоду компенсується $4f$ – стисненням, викликаним заповненням $4f$ –підрівня в атомах елементів шостого періоду.

Хімічну природу елемента можна оцінити за здатністю його атомів втрачати (перетворюватись на позитивно заряджений йон) або приєднувати (перетворюватись на негативно заряджений йон) електрони. Ця здатність кількісно характеризується відповідно енергією іонізації атома та його спорідненістю до електрона.

Енергією іонізації називають мінімальну енергію, яку потрібно затратити для відщеплення електрона від незбудженого атома з перетворенням останнього на позитивно заряджений йон.

Інколи використовують поняття потенціал іонізації – це найменша прискорююча різниця потенціалів, яку повинен пройти електрон, щоб набути енергії необхідної для вибивання електрона з незбудженого атома.

У разі затрати достатньої кількості енергії від атомів з протонними числами, більшими за одиницю, можна відщепити два, три і більше електронів. Відповідні потенціали іонізації часто називають першим потенціалом іонізації I_1 , – другим потенціалом іонізації I_2 і т. д. Енергію іонізації виражають у кілоджоулях на моль (кДж/моль), а потенціал іонізації в електронвольтах на атом (eV/атом).

Встановлено, що найлегше відщепити один електрон від атома лужного металу, важче від неметалу й особливо важко — від атома інертного газу.

Величина потенціалу іонізації може бути мірою «металічності» елемента: чим менший потенціал іонізації елемента, тим сильніше виражені його металічні властивості .

Проте атоми можуть не тільки віддавати, а й приєднувати електрони.

Енергія, що виділяється в процесі приєднання електрона до нейтрального атома, називається **спорідненістю атома до електрона**.

Спорідненість до електрона, так само як і потенціал іонізації, виражають в електронвольтах. Наприклад, спорідненість до електрона атомів Гідрогену, Оксигену і Флуору відповідно дорівнює 0,75; 1,47 і 3,52 eV.

Для атомів металів приєднання електронів є енергетично не вигідним: спорідненість до електрона атомів більшості металів наближається до нуля або має від'ємне значення. Спорідненість до електрона атомів неметалів тим більша, чим ближче до інертного газу розміщений неметал у періодичній системі елементів. У періодах і групах спорідненість до електрона атомів елементів змінюється закономірно, відповідно до характеру електронних струк-

тур атомів. Найбільшою спорідненістю до електрона характеризуються атоми елементів головної підгрупи сьомої групи періодичної системи Д.І. Менделєєва, найменшою (і навіть негативною) – атоми з конфігурацією ns^2 (Be, Mg, Zn) та ns^2np^6 (Ne, Ar, Kr) або з наполовину заповненим p -підрівнем (N, P, As). Це підтверджується стійкістю таких електронних конфігурацій.

Щоб з'ясувати питання, буде від атома даного елемента легше відщеплюватись чи приєднуватись електрон, слід зіставити обидві його характеристики: енергію йонізації і спорідненість до електрона.

Для характеристики здатності атома утримувати електрони американський хімік Л. Полінг запропонував величину, яку він назвав **електронегативністю**.

Мірою електронегативності атома є півсума енергії його йонізації та спорідненості до електрона.

Значення електронегативності атомів деяких елементів відносно електронегативності атома Флуору, яка прийнята такою, що дорівнює 4. З таблиці 2 видно, що неметали мають вищу електронегативність, ніж метали. Чим активніший метал, тим менша його електронегативність, навпаки, чим активніший неметал, тим більша його електронегативність.

Таблиця 2 – Відносна електронегативність (за Л. Полінгом)

H 2,1						
Li 0,98	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,07	O 3,50	F 4,0
Na 0,93	Mg 1,2	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0
K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,1	Se 2,5	Br 2,8
Rb 0,89	Sr 0,99	In 1,5	Sn 1,7	Sb 1,8	Te 2,1	I 2,6

Отже, електронегативність атомів елементів збільшується в періодах зліва направо, тобто від металів до неметалів. Максимальну електронегативність виявляє Флуор, мінімальну – Францій. У головних підгрупах електронегативність атомів елементів зменшується із збільшенням протонного числа.

1.3.4 Значення періодичного закону і періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва

Періодичний закон і періодична система елементів Д.І. Менделєєва мають велике наукове і філософське значення. Насамперед періодичний закон стверджує матеріальну єдність світу. Цей закон, як вважав датський фізик Н. Бор, є яскравим маяком для досліджень у галузі хімії, фізики, мінералогії, техніки.

Періодичний закон Д.І. Менделєєва не тільки узгоджується із загальними законами діалектики, а й наочно їх ілюструє. Із зростанням протонних чисел або атомних мас елементів відбуваються якісні зміни – перехід від одного елемента до іншого. Так, збільшення протонного числа на одиницю в разі переходу від Гідрогену до Гелію зумовлює різку відмінність цих двох елеме-

нтів за хімічними властивостями. Це має пряий зв'язок із законом діалектики про перехід кількісних змін у якісні.

Періодичний закон і періодична система елементів яскраво ілюструють також інший закон діалектики—закон єдності і боротьби протилежностей. Якісні стрибки, які спостерігаються в періодичній системі елементів, завжди є наслідком внутрішніх протиріч. Так, метали і неметали виступають як протилежності, але ці протилежності не випадкові, вони є невід'ємними частинами внутрішнього протиріччя, властивого кожному елементу. Різкої відмінності між металами і неметалами немає. Досить часто один і той самий елемент може виявляти як металічні, так і неметалічні властивості.

Періодичний закон у вивченні взаємозв'язку між елементами підтверджує єдність і боротьбу таких протилежностей, як окреме і загальне. Адже важко собі уявити вивчення елемента без урахування його місця в періодичній системі, відношення до інших елементів, тобто без поєднання двох протилежностей.

Величезне значення мають періодичний закон і періодична система елементів Д.І. Менделєєва для розвитку хімічної науки та інших наук.

Періодичний закон забезпечив наукову класифікацію хімічних елементів на періоди, групи, підгрупи, родини. Спираючись на періодичний закон та періодичну систему елементів, можна правильніше формулювати такі загальнохімічні поняття, як хімічний елемент, ізотопи, тощо. З погляду періодичного закону Д.І. Менделєєва, хімічний елемент—це тип атомів із певним протонним числом, ізотопи – різновиди елементів, а не самостійні елементи. З періодичного закону видно, що максимальна валентність атомів елементів майже завжди збігається з номером групи, і тому легко можна розрізнити такі сполуки, як пероксид барію BaO_2 та оксид плюмбуму(IV) PbO_2 ; йодид талію(III) TlI_3 та сполуку KI_3 , яку правильніше було б записати $\text{KI}\cdot\text{I}_2$ і віднести до комплексних солей.

Періодичний закон дав метод визначення й уточнення атомних мас, можливість передбачати існування нових сполук для відомих елементів і відкривати невідомі елементи.

Глибоке осмислення періодичної системи привело її автора до висновку, що «стрибки» у властивостях елементів, які не є сусідами, але розміщені поблизу один від одного, повинні означати наявність між ними ще невідомих і невідкритих елементів. Порівнювання властивостей елементів-сусідів за періодичною системою дало йому змогу описати властивості невідкритих елементів. Д.І. Менделєєв позначив такі елементи префіксами «ека» (один) або «дві» (два). В третій групі було передбачено існування елемента ека-Алюмінію (E1), його властивості були наперед описані Д.І. Менделєєвим у 1870 р., а в 1875 р. цей елемент відкрив Лекок де Буабодран і назвав його Галієм. Французький вчений був вражений тим, з якою точністю Д. І. Менделєєв описав властивості цього невідомого для нього елемента.

У 1879 р. Л. Ф. Нільсон відкрив передбачений Д.І. Менделєєвим Екабор і назвав його Скандієм: властивості Скандію збігаються з передбаченими.

Д.І. Менделєєв детально описав також 72-й елемент – Екасиліцій. У 1886 р. К. А. Вінклер відкрив цей елемент і назвав його Германієм. Властивості Германію повністю відповідали тим, які описав для нього Д.І. Менделєєв.

В наш час періодичний закон відіграє велику роль у дослідженні трансуранових елементів, які добувають штучно. На основі періодичного закону було відкрито цілу групу елементів – інертні гази.

Періодичний закон дав змогу створити теорію будови атома, яка, в свою чергу, розкрила фізичний зміст періодичного закону Д.І. Менделєєва. Про взаємозв'язок між періодичним законом і теорією будови атома в 1889 р. Д.І. Менделєєв писав, що періодична змінність простих і складних тіл підкоряється якомусь вищому закону, природу якого, а тим більше причину, поки що немає засобів охопити. Ймовірно, вона криється в основних засобах внутрішньої механіки атомів та частинок.

Завдяки періодичному закону Д.І. Менделєєва було передбачено, а потім і синтезовано значну кількість елементів, які не існують у природі. Один із синтезованих трансуранових елементів із протонним числом 101 за пропозицією відомого американського вченого Г.Сиборга названо на честь Д.І. Менделєєва – Менделєєвім.

Дальший розвиток науки блискуче підтвердив пророчі слова Д.І. Менделєєва про те, що періодичному закону не загрожує руйнування, його чекає лише надбудова і розвиток.

Насамперед періодична система елементів є зручною формою систематизації елементів. Вона допомагає передбачати властивості елементів за їх положенням в періодичній системі. Хімічні властивості речовин, в свою чергу, є основою для визначення їх пожежної небезпечності.

Наприклад, знаючи, що натрій та Калій – активні метали, бурхливо реагують з водою, можна передбачити, що Рубідій та цезій будуть реагувати з водою ще більш бурхливо (знаходяться з натрієм та калієм в одній підгрупі, але нижче їх). Можна також передбачити, що елементи восьмої групи головної підгрупи дуже інертні, завдяки чому їх можна використовувати при гасінні більшості речовин.

Приклади розв'язання типових задач за темою 1.3

Задача 1

У якого елемента а) Хлору чи Йоду – сильніше виражені неметалічні властивості; б) Калію чи Купрум – сильніше виражені металічні властивості? Відповідь поясніть.

Розв'язання:

а) Елементи Хлор та Йод розміщені VIIA-підгрупі, отже, є електронними аналогами, проте Хлор знаходиться у III періоді та має три енергетичних рівня, а Йод – у V періоді, електронна оболонка атома Йоду складається з п'яти енергетичних рівнів. З цієї причини атомний радіус Хлору менший, ніж атомний радіус Йоду, тому спорідненість до електрона у Хлору більша, ніж у

Йоду. Таким чином, неметалічні властивості у Хлору виражені сильніше, ніж у Йоду;

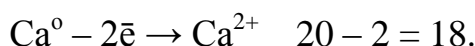
б) елементи Калій та Купрум розміщені в IV періоді та I групі, але Калій – у головній, а Купрум – у побічній підгрупі. Обидва елементи мають по одному електрону на зовнішньому енергетичному рівні, проте атом Купруму містить на десять електронів більше, ніж атом Калію. Причому ці електрони знаходяться на передзовнішньому d-підрівні, тобто значно ближче до ядра, тому вони сильніше притягується до нього, що спричиняє помітному зменшенню атомного радіусу. Отже, атомний радіус Калію більший, ніж атомний радіус Купруму, тому значення енергії іонізації у Калію менше, ніж у Купруму. Таким чином, металічні властивості у Калію виражені більше, ніж у Купруму.

Задача 2

Атом елемента має на 3 електрони менше, ніж йон Кальцію. Назвіть елемент, складіть електронні формули його атома в з незбудженому стані.

Розв'язання:

З'ясуємо скільки електронів має йон Кальцію. Йон Кальцію Ca^{2+} – це електрично заряджена частинка, що утворилася із нейтрального атома внаслідок віддачі 2-х електронів:



Отже, йон Кальцію має 20 протонів і 18 електронів. Знаходимо число електронів в електронній оболонці невідомого елемента: $18 - 3 = 15$. Невідомий елемент Фосфор.

Відповідь: електронна формула атома Фосфору в нормальному стані $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.

Задача 3

Виходячи із закономірностей періодичної системи дайте мотивовану відповідь, який з двох гідроксидів є сильнішою основою: а) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ чи $\text{Ba}(\text{OH})_2$; б) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ чи $\text{Zn}(\text{OH})_2$; в) $\text{Ca}(\text{OH})_2$ чи $\text{Fe}(\text{OH})_2$?

Розв'язання:

На силу основи впливає активність металу, що входить до її складу, тому металічні властивості, у свою чергу, залежать від положення елемента в періодичній системі та, як наслідок, від електронної конфігурації зовнішніх рівнів, радіусу атома r і потенціалу іонізації I .

а) Ca і Ba є елементами-аналогами з однаковою будовою зовнішнього рівня ns^2 , де n – номер зовнішнього рівня і одночасно номер періоду. Обидва елементи належать до однієї підгрупи (IIA), але Ca знаходиться у IV періоді, а Ba – у V, тому атом Ca має чотири електронних шари, а атом Ba – п'ять. Збільшення кількості електронних шарів позначається на радіусі атома ($r_{\text{Ca}} < r_{\text{Ba}}$). Отже металічні властивості більше виявляються Ba, тому основа $\text{Ba}(\text{OH})_2$ є сильнішою, ніж $\text{Ca}(\text{OH})_2$;

б) Ca і Zn знаходяться у четвертому періоді та одній групі, але в різних підгрупах: Ca – у головній, а Zn – у побічній. Як видно з електронної конфігурації, Ca ($4s^23d^0$) належить до s-елементів, а Zn ($4s^23d^{10}$) – до d-елементів. В атомі Zn завдяки додатковим десяти (у порівнянні з Ca) електронам на третьому енергетичному рівні відбувається сильніше притягання зовнішніх електронних шарів до ядра і стиснення радіусу, тому $r_{Ca} > r_{Zn}$ і $I_{Ca} < I_{Zn}$. Тому Ca є активнішим металом, ніж Zn, а основа $Ca(OH)_2$ – сильніша за $Zn(OH)_2$.

в) Ca і Fe – елементи четвертого періоду, але різних груп і підгруп: Ca – ІІА, а Fe – VIIIВ. У межах одного періода спостерігається зменшення радіусу, збільшення потенціалу іонізації, послаблення металічних властивостей, тому гідроксид $Ca(OH)_2$ є сильнішою основою, ніж $Fe(OH)_2$.

Задача 4

Серед елементів Li, Ca, Na, Al виберіть електронні аналоги.

Розв'язання:

Електронні аналоги мають однакову конфігурацію зовнішнього енергетично-го рівня. У заданих елементів електронні формули зовнішніх шарів є такими:



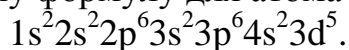
Відповідь: З порівняння електронних формул видно, що тільки елементи Li і Na є аналогами, оскільки в їх атомах однакова електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня – ns^1 , де n – номер періоду.

Задача 5

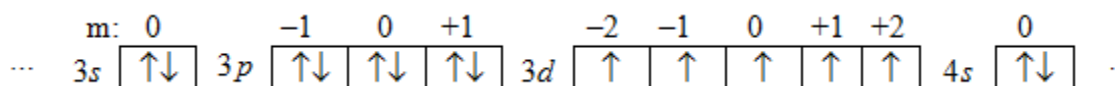
Складіть електронну формулу і електронно-графічну схему двох зовнішніх енергетичних рівнів атома хімічного елемента з порядковим номером 25. Вкажіть: до якої електронної родини належить цей хімічний елемент; чи є він металом або неметалом. Наведіть набір квантових чисел для формуючого електрона.

Розв'язання:

Згідно із законом Мозлі порядковий номер елемента 25 вказує на кількість протонів у ядрі (і одночасно на заряд ядра), а з урахуванням електронейтральності атома – й на кількість електронів на електронній оболонці атома. На основі правил заповнення енергетичних рівнів і підрівнів записуємо електронну формулу для атома елемента №25:



Приймаючи до уваги правило Гунда, складаємо електронно-графічну схему для двох зовнішніх енергетичних рівнів (третього і четвертого):



Формуючий електрон розміщується на 3d-підрівні, а на зовнішньому рівні знаходиться тільки два електрони, тому елемент з порядковим номером 25 є металом. Набір квантових чисел для формуючого електрона ($3d^5$) є таким: головне квантове число $n=3$ (розміщується на третьому рівні), орбітальне квантове число $l=2$ (розміщується на d-підрівні), магнітне квантове число $m=+2$ (як видно з електронно-графічної схеми), спінове квантове число $s=+1/2$ (оскільки електрон неспарений).

Завдання для самоконтролю за темою 1.3

Питання:

1. Чому виникла необхідність в уточненні формулювання періодичного закону Д.І. Менделєєва?
2. Як пояснити залежність властивостей хімічних елементів від їх положення в періодичній системі?
3. Що таке енергія іонізації,
4. Що таке спорідненість до електрону,
5. Як розрахувати електронегативність елемента?
6. Яку будову має періодична система елементів Д.І. Менделєєва?
7. Що таке період, група в періодичній системі елементів ?
8. Як розподіляються металеві властивості по таблиці елементів ?
9. Як розподіляються неметалічні властивості по таблиці елементів ?
10. Яке значення має відкриття періодичного закону і періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва ?

Задачі:

1. У якого з перерахованих пар елементів менша енергія іонізації: а) *Be*–*Mg*; б) *K*–*Ca*; в) *H*–*He*?
2. У якого з перерахованих пар елементів більша спорідненість до електрону: а) *N* – *F*; б) *O* – *S*; в) *Br* –*Kr*?
3. У якого з перерахованих пар елементів більша електронегативність: а) *Mg* – *Si*; б) *Be* – *Sr*; в) *F* – *I*?
4. Дані елементи: *Sn*, *Li*, *Rb*, *Cs*. Розташуйте їх у послідовності зростання металічних властивостей.
5. Як змінюються радіуси атомів у групах і періодах періодичної системи елементів?
6. Який з елементів періодичної системи більш виявляє: а) металічні, б) неметалічні властивості?
7. Що таке електронні аналоги? Чи належать *Mg* і *Cl* до електронних аналогів?
8. Який взаємозв'язок між електронною структурою атомів та їх положенням у періодичній системі?
9. Розташуйте наступні елементи у порядку зростання металічних властивостей: *Bi*, *Cs*, *Tl*, *Fr*, *Na*.
10. Розташуйте наступні елементи у порядку зростання неметалічних властивостей: *Cl*, *P*, *I*, *Si*, *Ar*, *F*.

Тема 1.4 Хімічний зв'язок

1.4.1 Типи хімічного зв'язку

Теорія будови атома, крім властивостей елементів, пояснила процес утворення молекул, а також природу хімічного зв'язку. Під хімічним зв'язком слід розуміти силу, яка діє між атомами і забезпечує сполучення їх у молекулу або кристал. У разі зближення двох атомів між їхніми електронними оболонками та ядрами починають діяти певні сили, які зумовлюють взаємовплив останніх. Електростатична взаємодія є причиною виникнення сил, які залежно від ряду чинників призводять до притягання або відштовхування атомів, але в усіх випадках зміна відстані між атомами пов'язана із зміною потенціальної енергії системи.

Сучасна наука розглядає утворення хімічного зв'язку як процес, внаслідок перебігу якого загальна енергія системи електронів і ядер атомів, що взаємодіють, зменшується. Зменшення енергії зумовлене тим, що електрони одночасно притягуються до двох ядер. Внаслідок перекривання електронних хмар у разі зближення атомів, у просторі між ядрами цих атомів виникає ділянка підвищеної густини негативного електричного заряду. Позитивно заряджені ядра притягуються в напрямку цієї ділянки перекривання електронних хмар, що й забезпечує стійкість молекул.

Отже, **зв'язок** – це наслідок взаємодії електронів і ядер атомів, що приводить до зменшення енергії системи.

Відомо кілька типів хімічного зв'язку. Основними є ковалентний, іонний та металічний зв'язок. Проміжним між хімічним та міжмолекулярним зв'язком є водневий зв'язок. Всі типи хімічних зв'язків мають електронну природу. Сполучення атомів різних елементів у молекулу зумовлене їх прагненням до утворення енергетично найстійкіших електронних систем – завершених зовнішніх електронних шарів.

Вивчення природи хімічного зв'язку найдоцільніше починати з розгляду механізму утворення найбільш універсального ковалентного зв'язку.

1.4.2. Ковалентний зв'язок. Метод валентних зв'язків

Відомо, що найстійкішими є електронні оболонки, в яких всі електрони спарені, оскільки в цьому разі вони перебувають у стані найменшого енергетичного напруження. В разі спарювання двох електронів з однаковими енергіями й з антипаралельними спінами їх стан стабілізується, а енергія знижується.

У 1907 р. російський вчений М.О. Морозов, а в 1916 р. американський фізикохімік Дж. Льюїс висловили припущення, що хімічний зв'язок може утворюватись, якщо виникає спільна пара електронів, що одночасно належить двом атомам. Ця ідея стала провідною для розроблення сучасної теорії ковалентного зв'язку.

У 1927 р. В. Гейтлер і Ф. Лондон на основі квантово-механічних розрахунків довели, що під час зближення атомів, електрони яких мають однаково

напрявлені спіни, збільшується сила їх відштовхування, а під час зближення атомів, електрони яких мають спіни, спрямовані в протилежні боки, наростає сила притягання, але до певного моменту, доки наступить відштовхування ядер.

На рис.2. наведено залежність енергії взаємодії двох атомів Гідрогену від відстані між їхніми ядрами.

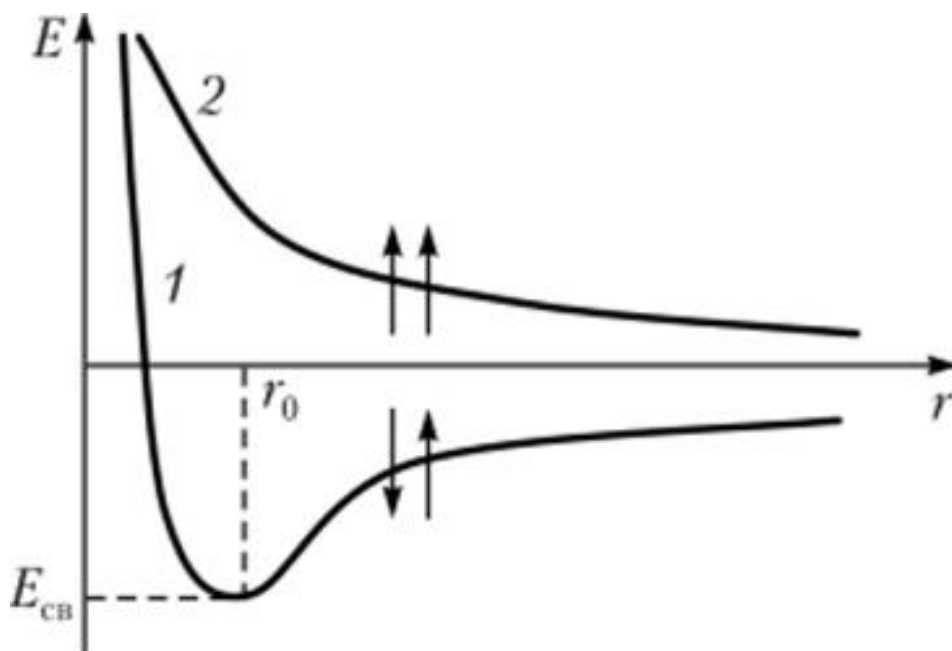


Рисунок 2 – Енергія системи, що складається з двох атомів Гідрогену

Під час зближення атомів Гідрогену, електрони яких мають однаково спрямовані спіни (крива 1), енергія системи монотонно зростає, зближення атомів Гідрогену стає енергетично невигідним, і молекула утворитись не може. Коли ж зближуються атоми, електрони яких мають протилежно спрямовані спіни (крива 2), енергія системи знижується, доки не досягне деякого мінімального значення, що відповідає між'ядерній відстані r_0 , після чого знову починає зростати. Мінімальна енергія і відповідає до умов утворення молекули водню з атомів з рівноважною відстанню між ядрами r_0 .

Якщо під час сполучення двох атомів утворюються спільні пари електронів, що обертаються у полі ядер обох атомів, то такий зв'язок називається **ковалентним**.

Ковалентний зв'язок може утворюватись за участю двох, чотирьох і шести узагальнених електронів.

Ковалентний зв'язок характеризується **поляризованістю, насичуваністю та напрямленістю**. Природа ковалентного зв'язку виявляється в особливій квантово-механічній взаємодії електронів, яка забезпечує утримування атомів. У цьому разі атомні орбіталі валентних електронів перекриваються. внаслідок чого густина негативного електричного заряду в між'ядерному просторі зростає (рис.3.).

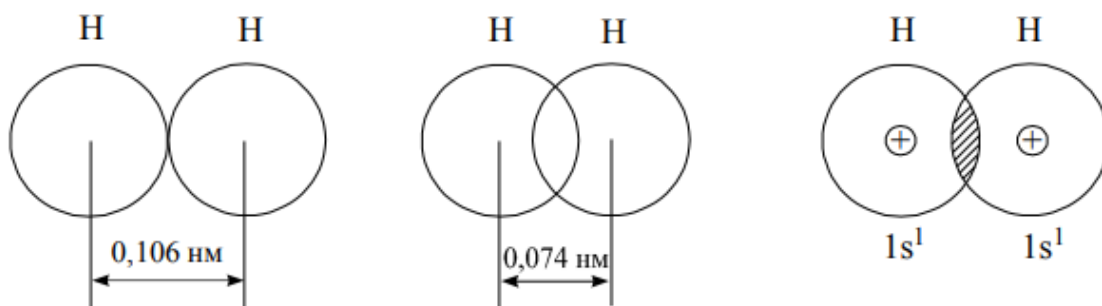
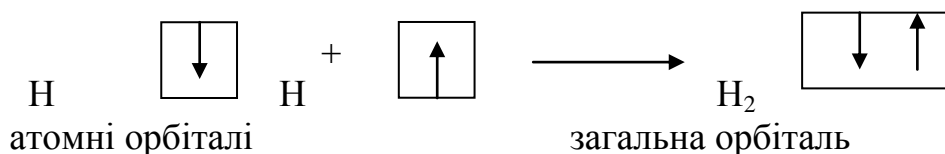
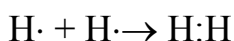


Рисунок 3 – Схема перекривання атомних електронних хмар у молекулі водню

Процес «спарювання» електронів під час утворення молекули водню можна подати такою схемою:



Якщо валентні електрони позначити крапками, то ковалентний зв'язок між атомами Гідрогену можна зобразити схемою



Наближений квантово-механічний розрахунок молекули водню, зроблений В. Гейтлером і Ф. Лондоном, згодом був використаний для пояснення механізму утворення хімічного зв'язку в складніших молекулах і став відправним пунктом для розвитку теорії хімічного зв'язку, що дістала назву **методу валентних зв'язків (ВЗ)**.

Згідно з цим методом, молекулу або кристал з атомними ґратками можна уявити як сукупність атомів, сполучених між собою завдяки перекриванню атомних орбіталей. Метод валентних зв'язків ґрунтується на припущенні, що електрони, які не беруть участі в утворенні зв'язків, розміщені на тих самих орбіталах, що й в ізольованих атомах. Основу методу ВЗ становлять положення, наведені нижче.

1. Ковалентний зв'язок утворюється двома електронами з протилежно напрямленими спінами; спільна пара електронів належить обом атомам. Різні комбінації двохелектронних двоцентрових (тобто локалізованих у просторі між двома ядрами) зв'язків, які відображують електронну структуру молекули, названі валентними схемами. Всі можливі хімічні зв'язки в молекулі можна представити як комбінації двоцентрових двохелектронних зв'язків.

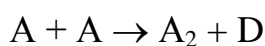
2. Міцність ковалентного зв'язку визначається мірою перекривання електронних хмар атомів, між якими виникає зв'язок: чим повніше перекриваються електронні хмари, тим міцніший зв'язок.

Метод валентних зв'язків дав змогу пояснити властивості молекул та комплексів, в яких чітко виявляються локалізовані двохелектронні зв'язки.

Ковалентні зв'язки можуть утворюватись також між атомами Карбону, між атомами Карбону і багатьма іншими атомами. Атом Карбону в незбудженому стані має електронну формулу $1s^2 2s^2 2p^2$, тобто в зовнішньому електронному шарі містить два неспарених електрони. Збуджений атом Карбону має чотири неспарених електрони: $1s^2 2s^1 2p^3$, тому під час сполучення його, наприклад, з атомом Хлору, який містить один неспарений електрон, утворюються чотири ковалентних зв'язки.

Якщо атоми в молекулі сполучені за допомогою однієї спільної пари електронів (одного зв'язку), то зв'язок носить назву **одинарного**. Коли зв'язок між атомами здійснюється за допомогою двох спільних пар електронів, він називається **подвійним**, якщо ж атоми сполучені трьома хімічними зв'язками – **потрійним**.

Важливою характеристикою хімічного зв'язку є енергія його утворення (D), що чисельно дорівнює зміні енергії внаслідок перебігу такого процесу :



Величина D називається **енергією зв'язку**. Чисельно вона дорівнює кількості теплоти, що виділяється під час утворення з атомів $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул за нормальних умов. Величина, протилежна до величини D, називається **енергією дисоціації (розриву) зв'язку**.

Другою важливою характеристикою зв'язку є рівноважна між'ядерна відстань, що називається довжиною зв'язку. Зіставляючи параметри ряду молекул, утворених атомами деяких елементів другого періоду (фтор, кисень, азот), можна зробити висновок, то із збільшенням кратності зв'язку енергія його зростає, а довжина – зменшується.

Число спільних пар електронів, що сполучають атом даного елемента з іншими атомами, тобто число ковалентних зв'язків, які утворює атом, називається **ковалентністю елемента** у відповідній сполуці. Так, ковалентність Нітрогену в молекулах N_2 і NH_3 дорівнює трьом, ковалентність Оксигену у молекулах H_2O , CO_2 – двом.

Ковалентний зв'язок утворюється переважно в разі сполучення атомів неметалів. Серед простих речовин і хімічних сполук із ковалентним зв'язком є тверді, рідкі та газоподібні речовини.

Типовий ковалентний зв'язок виникає між атомами одного елемента. Спільна пара електронів, за допомогою якої здійснюється ковалентний зв'язок, розміщується у просторі симетрично відносно ядер обох атомів. Такий ковалентний зв'язок називається **неполярним**. неполярний ковалентний зв'язок може утворитися не тільки між однаковими атомами, а й між атомами з близькими електронегативностями. Якщо ж електронегативності атомів, що сполучаються між собою, відрізняються, то спільна пара електронів зміщується в бік одного з цих атомів. У цьому разі порушується симетрія розподілу електричного заряду. З одного кінця такого зв'язку буде надлишок позитивного заряду, а з другого – негативного.

Полярний зв'язок – це такий ковалентний зв'язок, що характеризується зміщенням спільної пари електронів у бік одного із сполучених цим зв'язком атомів.

Зміщення спільної пари електронів у разі утворення полярного ковалентного зв'язку призводить до того, що середня густина негативного електричного заряду буде вищою поблизу більш електронегативного атома і нижчою – поблизу менш електронегативного. Отже, один атом набуде надлишкового негативного, а другий – надлишкового позитивного заряду. Ці заряди називаються ефективними (реальними) зарядами атомів у молекулі.

Прикладів утворення полярних ковалентних зв'язків можна навести дуже багато. Так, під час сполучення атома Гідрогену з атомом Хлору зв'язуюча їх електронна пара зміщується в бік атома Хлору, що зумовлює виникнення на атомі Хлору часткового негативного заряду, який дорівнює 0,17 заряду електрона, а на атомі Гідрогену – часткового позитивного заряду такої самої величини. Молекула HCl є полярною молекулою, її можна розглядати як систему двох однакових за абсолютною величиною, але протилежних за знаком зарядів, що перебувають на певній відстані один від одного. Такі системи називаються електричними диполями.

Залежно від того, між якими парами атомів виникає полярний зв'язок, центри позитивних і негативних зарядів у молекулі можуть розміщуватись на різних відстанях один від одного. Отже, диполі, що утворюються, відрізняються за своєю полярністю. Полярність молекули кількісно оцінюють величиною дипольного моменту μ , що є добутком абсолютного значення заряду електрона на відстань між центрами позитивного і негативного зарядів у молекулі:

$$\mu = q \cdot l,$$

де q – заряд електрона;

l – відстань між центрами зарядів, або довжина диполя.

У багатьох молекулах, подібних за будовою, дипольний момент зростає із збільшенням різниці електронегативностей атомів, що входять до складу молекули. Так, дипольні моменти HCl, HBr і HI дорівнюють відповідно 1,04; 0,79; 0,38 D).

Дипольні моменти неполярних молекул дорівнюють нулю; дипольні моменти молекул з полярним ковалентним зв'язком більші від нуля, але менші за 4D, дипольні моменти молекул з іонним зв'язком перебувають у межах 4 – 11 D.

Багатоатомні молекули також можуть бути полярними (асиметричний розподіл заряду) і неполярними (симетричний розподіл заряду). За асиметричного розподілу заряду дипольний момент молекули буде відрізнятися від нуля, тому кожному зв'язку в цьому разі можна приписати певний дипольний момент. Проте слід мати на увазі, що дипольний момент кожного зв'язку потрібно розглядати як вектор, тобто враховувати його напрямок. Дипольний

момент прийнято вважати напрямленим від позитивно зарядженого кінця диполя до негативно зарядженого. Сумарний дипольний момент молекули дорівнює векторній сумі дипольних моментів окремих зв'язків.

Механізм утворення ковалентного зв'язку. Ковалентний зв'язок може утворюватись спільною парою електронів, яка складається з неспарених електронів двох атомів, що взаємодіють.

Число спільних пар електронів, що сполучають атом одного елемента з атомом іншого (число ковалентних зв'язків, що утворюються атомом), називається ковалентністю елемента.

Проте число ковалентних зв'язків може бути і більшим, ніж число наявних у незбудженому атомі неспарених електронів. Так, атом Карбону в незбудженому стані у зовнішньому шарі має тільки два неспарених електрони, тобто здатний утворювати два ковалентні зв'язки. Проте для Карбону характерні сполуки, в яких він чотиривалентний. Це стає можливим завдяки «розпаровуванню» електронів під час збудження атома Карбону.

У цьому разі в зовнішньому електронному шарі атома Карбону міститься вже чотири неспарених електрони, тобто збуджений атом Карбону може брати участь в утворенні чотирьох ковалентних зв'язків. Збільшення числа ковалентних зв'язків супроводиться виділенням більшої кількості енергії, ніж її затрачено на збудження атома.

Однак механізм утворення ковалентного зв'язку може бути й іншим. Розглянемо для прикладу утворення ковалентного зв'язку в молекулі оксиду Карбону(II) CO.

Атом Карбону в незбудженому стані має два неспарених електрони $1s^2 2s^2 2p^2$. В атомі Оксигену є теж тільки два неспарених електрони $1s^2 2s^2 2p^4$. Внаслідок «спарювання» двох пар електронів атомів Оксигену і Карбону в молекулі оксиду Карбону(II) утворюються дві спільні пари електронів. При цьому навколо атома Оксигену утворюється стійка восьмиелектронна конфігурація, а навколо атома Карбону такої стійкої конфігурації немає.

Атом Оксигену містить у зовнішньому шарі ще неподілені пари електронів, а атом Карбону – вільну *p*-орбіталь. Тому кратність зв'язку у молекулі CO підвищується за рахунок **донорно-акцепторного** зв'язку, що утворюється в результаті переходу неподіленої пари електронів атома Оксигену на вільну орбіталь атома Карбону. В цьому разі досягається стійка восьмиелектронна конфігурація навколо кожного з атомів. Тому молекулу CO записують так : $C \equiv O:$. Формула показує, що в молекулі CO атом Карбону сполучений з атомом Оксигену трьома хімічними зв'язками. З трьох спільних пар електронів дві утворилися шляхом спаровування електронів двох атомів, що взаємодіяли. Третя пара електронів належала спочатку тільки атому Оксигену, який є **донором електронної пари** відносно атома Карбону, а атом Карбону – **акцептором** цієї пари електронів.

Хімічний зв'язок, що виникає між атомами в результаті узагальнення пари електронів, що належали одному з них, дістав назву **ковалентного**, утвореного за донорно-акцепторним механізмом.

Отже, ковалентний зв'язок за донорно-акцепторним механізмом виникає внаслідок переміщення зв'язуючої пари електронів одного атома (донора) на вільну орбіталь другого атома (акцептора).

Донорно-акцепторний механізм утворення зв'язку характерний для більшості координаційних сполук, тому його ще називають координаційним зв'язком.

Ковалентний зв'язок характеризується насичуваністю, тобто здатністю атомів брати участь в утворенні обмеженого числа ковалентних зв'язків.

Напрявленість ковалентного зв'язку. Реакційна здатність молекул залежить не тільки від міцності хімічних зв'язків у молекулі, а й від їхніх структур.

Згідно з положеннями квантової механіки, найміцнішими будуть зв'язки, що виникають у напрямках максимального перекривання хмар валентних електронів. Звідси зрозуміла певна просторова спрявленість ковалентного зв'язку, яку можна встановити різними фізичними методами.

Розділ хімії, що вивчає просторову будову молекул різних речовин та залежність властивостей сполук від будови їхніх молекул, називається стереохімією.

Атоми сполучаються між собою ординарними, подвійними та потрійними зв'язками.

Зв'язок між двома атомами, спрявлений вздовж прямої, що сполучає їх ядра, який збігається з віссю симетрії електронних хмар, називається **сигма зв'язком** (σ – зв'язком).

У разі утворення кратних (подвійних, потрійних) зв'язків, як правило, тільки один із них може бути σ – зв'язком. Інші зв'язки, утворені за участю p -електронів називаються пі-зв'язками (π -зв'язками). Приклади утворення σ – зв'язків в молекулі фтору, води та аміаку наведені на рис.4.

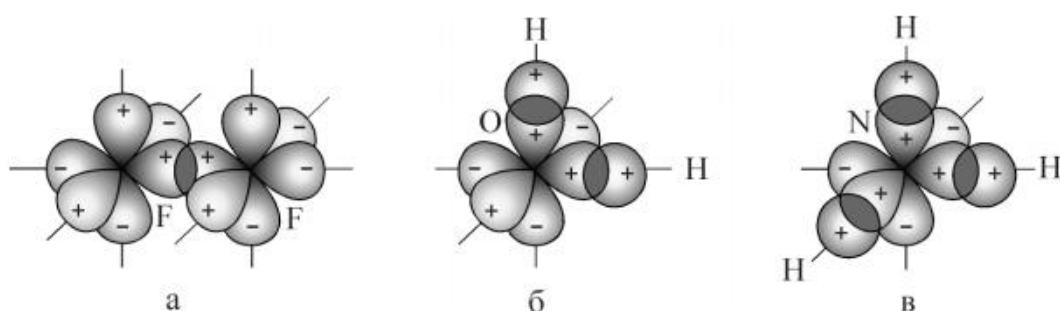


Рисунок 4 – Схема утворення σ – зв'язку у молекулах F_2 (а), H_2O (б) та NH_3 (в)

У разі утворення кратних (подвійних, потрійних) зв'язків, як правило, тільки один із них може бути σ – зв'язком. Інші зв'язки, утворені за участю p -електронів називаються пі-зв'язками (π -зв'язками). Отже, зв'язок, що виникне внаслідок взаємодії p -електронних хмар, орієнтованих перпендикулярно до осі зв'язку, називається π -зв'язком. Під час утворення π -зв'язку p -орбіталі перекриваються, як це зображено на рис. 5.

Взаємне розміщення атомів у багатоатомних молекулах можна пояснити напрямленістю ковалентних зв'язків. Так, під час утворення молекули води електронні хмари двох неспарених $2p$ -електронів атома Оксигену перекриваються з $1s$ -електронними хмарами двох атомів Гідрогену. З рисунка видно, що ковалентні зв'язки, утворені за рахунок перекривання p_x – і p_z -орбіталей атома Оксигену, орієнтованих у взаємно перпендикулярних напрямках, s -орбіталями атомів Гідрогену, повинні бути направлені один відносно одного під кутом 90° . Кути між зв'язками називаються валентними кутами.

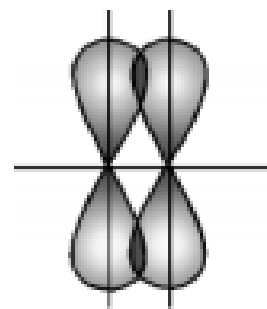


Рисунок 5 – Схема перекривання p -електронних хмар у разі утворення π -зв'язку

Врахувавши дипольні моменти обох зв'язків О—Н (1,58 D), обчислимо полярність молекули води. Встановлено, що дипольний момент молекули води $\mu < 2$ D, оскільки загальний дипольний момент молекули визначається векторною сумою дипольних моментів окремих зв'язків. Вивчення полярності молекул води, а також дані структурних досліджень свідчать, що молекула води H_2O має не лінійну, а кутову будову; експериментально визначений дипольний момент молекули води дорівнює 1,84 D, що відповідає валентному куту $104,5^\circ$. Деяке збільшення валентного кута між p -орбіталями порівняно з теоретично обчисленим можна пояснити взаємним відштовхуванням поляризованих атомів Гідрогену.

За відсутності полярності або в разі слабкої полярності зв'язків валентний кут двох зв'язків, утворених p -орбіталями атома двовалентного елемента, повинен дорівнювати 90° . Це й спостерігається у молекулі селеноводню.

Під час утворення молекули аміаку з атомів відбувається взаємодія трьох p -електронів атома Нітрогену з s -електронами трьох атомів Гідрогену. Оскільки зв'язки N—H мають дипольний момент $\mu = 0,9$ D, а p -орбіталі атома Нітрогену взаємно перпендикулярні, то молекула аміаку має форму піраміди (а не трикутника), у вершині якої розміщений атом Нітрогену, а в кутах основи – атоми Гідрогену. Валентні кути між зв'язками N—H дорівнюють $107,3^\circ$.

Зв'язок, що виник внаслідок перекривання d -орбіталей всіма чотирма пелюстками (рис.б), називається **δ -зв'язком** (дельта-зв'язком).

Гібридизація атомних електронних орбіталей. Часто атом утворює зв'язки за рахунок електронів, що перебувають на різних енергетичних рівнях. Наприклад, атом Берилію в незбудженому стані не містить неспарених електронів ($1s^2 2s^2$); тому, щоб набути здатності до утворення хімічних зв'язків, атом Берилію повинен перейти у збуджений стан ($1s^2 2s^1 2p^1$). У збудженому стані атом Берилію має два неспарених електрони, розміщених на

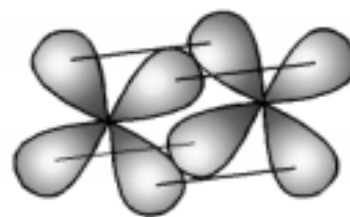


Рисунок 6 – Схема утворення δ -зв'язку

2s – та 2p –орбіталях. У цьому разі відбувається так звана гібридизація: вихідні форми електронних хмар (орбіталей) взаємно змінюються й утворюються хмари (орбітали) нових, інших форм.

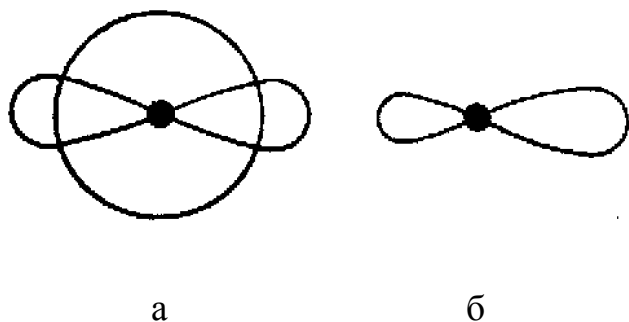


Рисунок 7 – Схематичне зображення s – і p – орбіталей (а) і sp –гібридизованої орбіталі (б)

На рис. 7 схематично зображено гібридизовану sp –орбіталь, яка виникла внаслідок комбінації хмар s – і p –електронів. Гібридизована sp –хмара більш витягнута по один бік від ядра, тому хімічний зв'язок, утворений за рахунок гібридизованої хмари, повинен бути міцнішим, ніж зв'язок, що виник внаслідок перекривання окремих хмар s – і p –електронів.

Розглянутий випадок гібридизації однієї s – і однієї p –орбіталі, що приводить до утворення двох sp –орбіталей, називається sp –гібридизацією. Sp –орбіталі орієнтовані у протилежних напрямках. Звідси хімічні зв'язки, утворені за їх участю, також розміщуються під кутом 180° , що й зумовлює лінійну будову таких молекул, як $BeCl_2$, BeF_2 тощо.

Отже, гібридизація пов'язана з виграшем енергії завдяки утворенню міцніших зв'язків і симетричнішому розподілу електронної густини у молекулі.

Внаслідок комбінації хмар одного s – і двох p –електронів утворюються три гібридизовані хмари, розміщені одна відносно одної під кутом 120° (рис. 8). Під таким самим кутом розміщуються зв'язки, що виникли за їх участю. Внаслідок sp^2 –гібридизації молекула BCl_3 має форму правильного плоского трикутника, в центрі якого розміщено атом Бору, а у вершинах – атоми Хлору.

Якщо в гібридизації беруть участь одна s – і три p –орбіталі (sp^3 –гібридизація), то утворюються чотири гібридизовані sp^3 –орбіталі, які орієнтовані в просторі симетрично відносно чотирьох вершин тетраедра, тобто під кутом $109^\circ 28'$ (рис. 9).

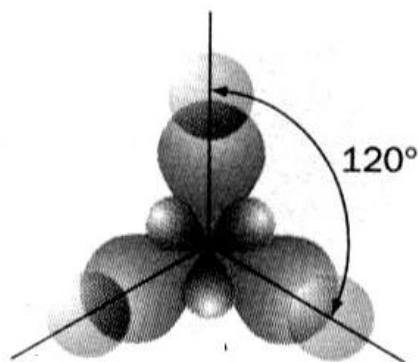


Рисунок 8 – Взаємне розміщення sp^2 –гібридизованих орбіталей

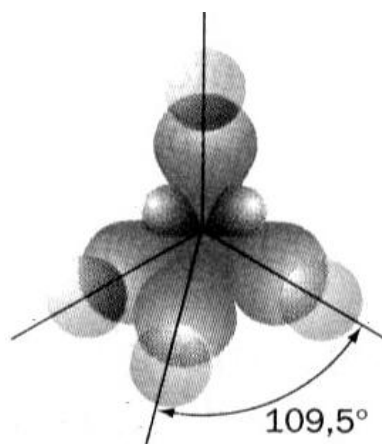


Рисунок 9 – Взаємне розміщення sp^3 –гібридизованих орбіталей

Тетраедричне розміщення зв'язків характерне для багатьох сполук, в яких Карбон виявляє валентність, що дорівнює чотирьом, наприклад в CH_4 .

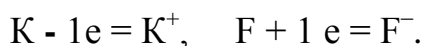
Аналогічне явище sp^3 -гібридизації спостерігається в молекулі води. Під час її утворення піддаються sp^3 -гібридизації атомні орбіталі Оксигену. Саме тому валентний кут НОН становить не 90° , а $104,5^\circ$.

1.4.3 Іонний зв'язок

Природу іонного зв'язку, структуру і властивості іонних сполук можна пояснити з позицій електростатичної теорії хімічного зв'язку. Згідно з цією теорією, хімічна взаємодія трактується як процес утворення іонів, що приводить до їх електростатичної взаємодії.

Як уже зазначалось, сполучення різних елементів зумовлене намаганням їх атомів утворити енергетично найстійкіші електронні системи. Така енергетично стійка електронна система може утворитись також завдяки односторонній передачі електронів, що й спостерігається в іонних сполуках. Притягування електронів одного атома атомом іншого приводить до утворення позитивно та негативно заряджених іонів із стійкими електронними оболонками. Ці йони взаємно притягуються між собою. Так виникає іонний зв'язок, оскільки утворення протилежно заряджених іонів з дуже стійкими електронними оболонками супроводжується зменшенням енергії кожного з атомів, що сполучилися. Вперше утворення іонного зв'язку як наслідок переміщення електронів від одного атома до іншого пояснив німецький фізик В. Коссель у 1916 р.

Розглянемо для прикладу сполучення атомів Калію і Флуору. Атом Флуору має таку електронну будову $1s^2 2s^2 2p^5$, тобто 7 електронів розміщено в зовнішньому електронному шарі. Будову атома Калію можна подати формулою $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$; він має лише один електрон у зовнішньому електронному шарі. Отже, щоб утворились енергетично вигідні стійкі електронні оболонки в обох атомах, атому Калію легше віддати свій один електрон, ніж приєднати 7 чужих електронів. Тому атом Калію легко утворює позитивно заряджений йон K^+ віддаючи електрон, а атом Флуору з тієї самої причини приєднує один електрон і перетворюється на йон F^- із стійкою електронною оболонкою:



Сполук, які складаються з іонів, небагато. Вони найлегше утворюються під час взаємодії лужних та лужно-земельних металів з галогенами, тобто під час взаємодії активних металів з активними неметалами. Проте і в цих сполуках електронна густина між йонами не дорівнює нулю, і тому можна говорити лише про переважне виявлення йонного зв'язку.

Навіть у типових іонних сполуках (NaCl , KF) не відбувається повне розділення негативного і позитивного зарядів, тобто повний перехід електрона від одного атома до іншого. Так, у кристалі NaCl заряди іонів Cl^- і Na^+ становлять лише по 0,85 заряду електрона. Тому іонний зв'язок слід розглядати як граничний випадок полярного ковалентного зв'язку.

Характерною особливістю іонного зв'язку є його **ненасичуваність** і **ненапрямленисть**.

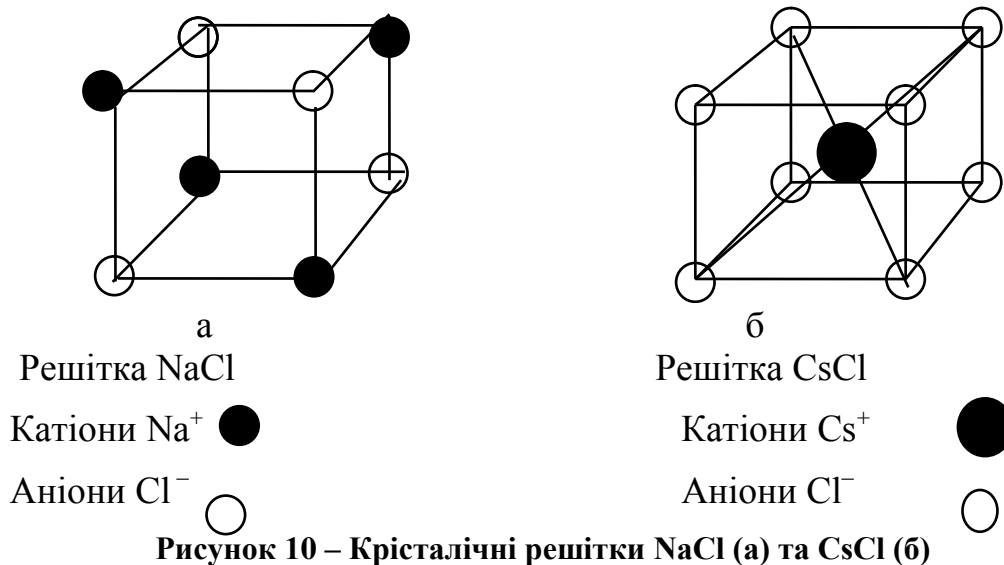
Взаємодію двох різнойменно заряджених іонів не можна звести до повної компенсації силових полів. Тому однойменно заряджені іони можуть притягати до себе будь-яку кількість іонів з протилежним знаком, тобто іонний зв'язок характеризується ненасичуваністю.

У разі утворення іонного зв'язку електронні хмари атомів, що взаємодіють, перекриваються так, що ділянка підвищеної електронної густини розміщується симетрично відносно обох атомів, тому іонний зв'язок ненапрямлений. Через ненасичуваність і ненапрямленисть іонного зв'язку сполучення окремих іонів приводить до утворення великих агрегатів – кристалів, а не завершується утворенням певних молекул.

Саме завдяки неспрямованості і ненасичуваності іонного зв'язку енергетично вигідно, щоб кожен іон був оточений максимальним числом іонів протилежного знака. Проте внаслідок відштовхування однойменно заряджених іонів стійкість системи досягається лише за певної взаємної їх координації.

Отже, за звичайних умов іонні сполуки є кристалічними речовинами. Поняття простих двоіонних молекул для іонних сполук втрачає зміст; кристал у цілому можна розглядати як гігантську молекулу, що складається з великого числа іонів.

Іонний зв'язок, крім сполук, утворених атомами активних металів і активних неметалів, характерний і для твердих гідроксидів найактивніших металів (KOH, NaOH, RbOH, CsOH). До іонних сполук належить також велика кількість солей Оксигеновмісних кислот. Кристалічні ґратки таких солей складаються з позитивно заряджених іонів металів та негативно заряджених кислотних залишків. В залежності від розміру іонів, що утворюють кристалічну решітку утворюються різні за просторовим розміщенням кристалічні ґратки (рис.10).



1.4.4 Металічний зв'язок

Природу хімічного зв'язку в металах можна пояснити, виходячи з двох характерних особливостей металів, які відрізняють їх як від ковалентних, так і від іонних сполук. Метали, по-перше, порівняно з іншими речовинами виявляють високі електро- і теплопровідність, по-друге, за звичайних умов вони є кристалічними речовинами з високими координаційними числами. З першої особливості металів можна зробити висновок, що частина електронів може переміщуватись по всьому зразку металу, з другої—що атоми металу не сполучені один з одним локалізованими двохелектронними зв'язками, оскільки валентних електронів атома металу недостатньо для утворення подібних зв'язків з усіма сусідніми атомами.

Більшість металів кристалізується в об'ємноцентрованих кубічних, гранецентрованих кубічних і щільно упакованих гексагональних ґратках. Наприклад, Літій кристалізується в кубічних об'ємноцентрованих ґратках (рис. 11); кожний з його атомів оточений у кристалі вісьмома іншими. Для утворення двохелектронних зв'язків у подібній структурі атоми Літію повинні були б віддати по вісім електронів, що неможливо, оскільки вони мають лише по одному валентному електрону .

Це свідчить про те, що, на відміну від ковалентних і іонних сполук у металах, невелика кількість електронів одночасно сполучає велику кількість ядер, а самі електрони можуть вільно переміщуватись у металах, отже, у металах має місце сильно делокалізований хімічний зв'язок. Спрощено метал можна розглядати як щільно упаковану структуру з катіонів, сполучених один з одним спільними електронами (електронним газом).

Здавалося б, що збільшення числа сполучених з даним атомом інших атомів металу повинно привести до ослаблення зв'язку між ними. Насправді ж це не так, металічний зв'язок характеризується високою міцністю. Міцність металічного зв'язку визначається за енергією атомізації металу (енергія, потрібна для переведення металу з твердого стану в поодинокі атоми).

Узагальненням валентних електронів металічний зв'язок дещо нагадує ковалентний. Проте на відміну від ковалентного, який сполучає два атоми, металічний зв'язок сполучає всі атоми даного кристала, і всі вони беруть участь в узагальненні валентних електронів; валентні електрони не належать якійсь одній парі атомів. Ковалентний зв'язок у твердому тілі не допускає взаємного зміщення атомів без розриву самого тіла, а в металах можливе досить значне взаємне зміщення атомів без порушення зв'язку. Тому для кристалічних сполук з атомним типом зв'язку характерна крихкість, а для металів – пластичність.

У вузлах кристалічних ґраток металу розміщуються не тільки відповідні катіони металів, а й нейтральні атоми, тому в металах частково виявляється

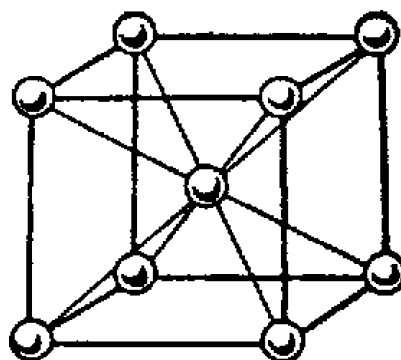


Рисунок 11 – Кубічна об'ємноцентрована ґратка

звичайний ковалентний зв'язок. У разі переходу від лужних і лужноземельних металів до перехідних здатність до сублимації зменшується, що можна пояснити зростанням частки ковалентного зв'язку між атомами.

Саме тому, що в металах завжди якась частка валентних електронів локалізована, металічний зв'язок іноді розглядають як різновид ковалентного зв'язку, що здійснюється блукаючими електронними парами.

1.4.5 Сили міжмолекулярної взаємодії. Водневий зв'язок

Вивчаючи властивості різних речовин, поряд з внутрішньомолекулярною взаємодією, зумовленою дією валентних (хімічних) сил, слід враховувати і міжмолекулярну взаємодію. В разі розширення газів, конденсації, адсорбції, розчинення і багатьох інших процесів виявляється дія саме цих сил. На честь ученого, який запропонував рівняння стану газу, що враховує міжмолекулярну взаємодію, міжмолекулярні сили називаються силами Ван дер Ваальса.

Міжмолекулярна взаємодія відрізняється від хімічної тим, що вона виявляється на значно більших відстанях і характеризується відсутністю насичуваності, малою енергією, не специфічна.

Сили міжмолекулярної взаємодії мають електричну природу. Між полярними молекулами виникає електростатична взаємодія, яка носить назву орієнтаційної. Молекули орієнтуються одна відносно одної різнойменно зарядженими частинами, внаслідок чого виникає взаємне притягання їх. Орієнтаційні сили, що виникають між молекулами, тим більші, чим більший дипольний момент молекул. З підвищенням температури орієнтаційні сили послаблюються, що пов'язано з порушенням взаємної орієнтації молекул внаслідок їх теплового руху.

Якщо молекула, що має сталий дипольний момент, наближається до неполярної молекули, вона зумовлює зміщення в ній електронної густини і появу наведеного або індукованого диполя.

Індуковані диполі можуть виникати і між неполярними молекулами внаслідок того, що кожний атом створює навколо себе електричне поле, яке поляризує сусідню молекулу. Диполь, що утворився, в свою чергу, поляризує сусідні молекули, що й приводить до їх притягання; індукційна взаємодія характерна також і для полярних молекул, але в цьому разі вона значно слабкіша, ніж орієнтаційна.

Індуковані диполі взаємодіють тим сильніше, чим легше деформується молекула. Енергія взаємодії таких молекул підвищується із збільшенням дипольного моменту і швидко знижується із зростанням відстані між центрами диполів. Від температури енергія не залежить, оскільки наведення диполів відбувається за будь-якого просторового розміщення молекул.

Енергія міжмолекулярної взаємодії складається не лише з енергії орієнтаційної й енергії індукційної взаємодії (взаємодія індукованих диполів). Для таких речовин, як неон, аргон, обидві зазначені складові дорівнюють нулю, однак ці інертні гази зріджуються, що свідчить про наявність ще однієї складової міжмолекулярних сил, яка пов'язана з рухом електронів у молекулах.

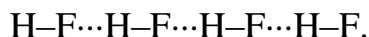
Рухом електронів в атомах і молекулах зумовлено виникнення миттєвої поляризації: на дуже короткий проміжок часу виникають і відразу ж зникають дипольні моменти. Дія миттєвих диполів виявляється в силах притягання. Така взаємодія називається дисперсійною. Дисперсійні сили діють між частинками будь-яких конденсованих речовин. Енергія міжмолекулярної взаємодії невелика, вона становить 8–16 кДж/моль.

Під час сполучення атома Гідрогену з сильно електронегативним елементом (Флуором, Оксигеном, Нітрогеном тощо) може утворитись ще один додатковий зв'язок – водневий. Цю здатність атома Гідрогену вперше помітили М.О. Ільїнський та М.М. Бекетов ще в 80-х роках минулого століття. Енергія водневого зв'язку невелика (8–40 кДж/моль), але, оскільки для нього характерна напрямленість і насичуваність, його можна вважати проміжним між ковалентним зв'язком і міжмолекулярними взаємодіями. Водневий зв'язок утворюється між атомами Гідрогену й атомами електронегативних елементів різних молекул однієї й тієї самої речовини, які мають неподілені пари електронів.

Механізм утворення водневого зв'язку значною мірою зводиться до донорно-акцепторної взаємодії, при цьому донором є атом електронегативного елемента, акцептором – атом Гідрогену (протон).

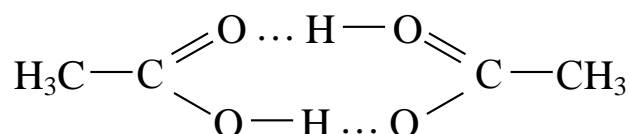
Водневий зв'язок тим сильніший, чим більша електронегативність атома-партнера і чим менші його розміри, тому водневий зв'язок характерний для сполук Гідрогену з Флуором, Оксигеном, меншою мірою – з Нітрогеном, Хлором, Сульфуром. Не ослаблюючи зв'язку з атомом елемента, з яким він утворює полярний ковалентний зв'язок, атом Гідрогену притягує електрони електронегативного елемента від іншої молекули сполуки. Цю здатність атома Гідрогену можна пояснити його малим розміром і здатністю проникати в електронні оболонки інших атомів.

Завдяки водневим зв'язкам, молекули фтороводню сполучаються в складні асоціати. У пароподібному стані фтороводень складається з полімерних молекул $(\text{HF})_n$. За температури кипіння HF середнє значення n близьке до 4. Утворення полімерних молекул $(\text{HF})_n$, завдяки виникненню водневого зв'язку, можна зобразити так:



Асоціація молекул у рідинах часто зумовлена наявністю водневих зв'язків. Крім води, явище асоціації такого типу вивчено для органічних кислот. Форміатна, ацетатна, монохлорацетатна кислоти утворюють асоціати двох видів: ланцюгові і циклічні димери.

Водневі зв'язки позначають трьома крапками. Наприклад, ацетатна кислота як у рідкій, так і в газоподібній фазі існує в основному у вигляді димера:



Вода є рідиною з асоційованими молекулами, цим можна пояснити високу температуру її кипіння.

Водневі зв'язки зумовлюють утворення асоціатів багатьох сполук, що мають сильно поляризовані з'єднання А–Н (А–активний неметал), які містять у своєму складі гідроксильні, карбоксильні та аміногрупи.

Вода, аміак, спирти та інші рідини відрізняються від неасоційованих рідин здатністю до асоціації. Асоціацією зумовлено підвищення температур плавлення, кипіння і теплоти пароутворення речовин, зміна їх розчинності тощо.

Всі розглянуті приклади стосувались міжмолекулярного водневого зв'язку. Трапляються випадки, коли водневим зв'язком сполучаються атоми однієї й тієї самої молекули. Такий зв'язок називається внутрішньомолекулярним водневим зв'язком. Найчастіше він виникає в молекулах органічних сполук, що містять гідроксильні групи та аміногрупи.

Водневий зв'язок значно слабкіший, ніж ковалентний або іонний, однак він, порівняно з дисперсійними силами, значно полегшує перехід речовин із газоподібного стану в рідкий або твердий.

Важливу роль водневі зв'язки відіграють у структурі води і льоду. Так, у кристалі льоду (рис.12) кожен атом Оксигену оточений чотирма іншими атомами Оксигену так, що утворюється тетраедр; між атомами Оксигену розміщуються атоми Гідрогену, два з яких сполучені з атомами Оксигену полярними ковалентними зв'язками ($d = 0,99$ нм), а два інших – водневими ($d = 0,176$ нм), тобто входять до складу двох інших молекул води. Утворюється ажурна структура, чим і пояснюється невелика густина льоду. Під час танення льоду водневі зв'язки частково руйнуються, відстань між молекулами води зменшується, тому густина води зростає. Під час нагрівання води, з одного боку, збільшується її об'єм, а з другого – руйнуються водневі зв'язки, що зумовлює зменшення об'єму води. Внаслідок цього максимальну густину вода має за температури 4°C .

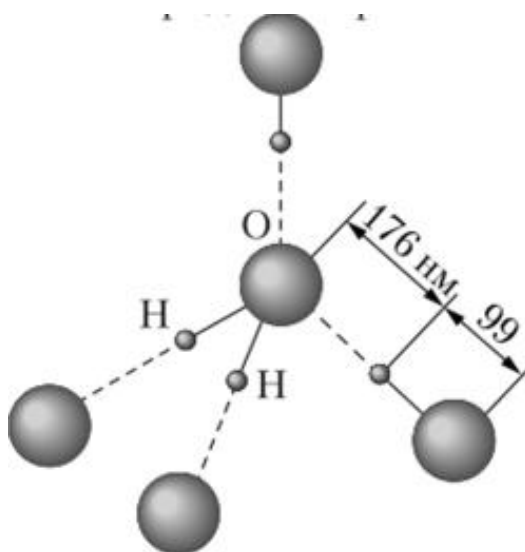


Рисунок 12 – Фрагмент структури льоду

1.4.6 Агрегатний стан речовини

За звичайних умов атоми і молекули не існують індивідуально, вони завжди є тільки частинками більш високої організації речовини – так званого **агрегатного стану**.

Залежно від зовнішніх умов, речовина може перебувати в одному з чотирьох агрегатних станів: плазма, газоподібний, рідкий і твердий. Існування речовини в тому чи іншому агрегатному стані залежить від природи матеріальних частинок, що за даних умов утворюють речовину, і характеру їх взаємодії. Цими матеріальними частинками можуть бути іони, атоми, прості і полімерні молекули.

Для кожного агрегатного стану речовини характерний певний рух одних частинок відносно інших, який залежить від типу їх взаємодії між собою.

Сили притягання частинок в усіх випадках мають електричну природу, тобто пов'язані із взаємодією електронів. Перехід речовини з одного агрегатного стану в інший обов'язково супроводжується зміною її структури.

Найбільш хаотичним є рух частинок у речовині, що перебуває у стані плазми. Плазма виникає за дуже високих температур, за яких речовина перетворюється на суміш молекулярних або атомних іонів і електронів. Речовина перебуває у стані плазми в багатьох космічних тілах, в яких підтримуються високі температури; добувають плазму в лабораторних установках під час дослідження термоядерних процесів.

Величезним згустком плазми є Сонце. В стані плазми перебуває основна маса космічної речовини – зірки, міжзоряна речовина тощо. В земних умовах плазма виникає в блискавках, електричній дузі, освітлювальній речовині Неонових та аргонових ламп, полум'ї пальника.

Особливістю плазми є те, що, незважаючи на загальну електронейтральність, вона часто буває неоднорідною відносно внутрішнього розподілу зарядів, і в ній легко виникає коливання зарядів. Внаслідок цього плазма стає джерелом електромагнітних коливань.

Характерна особливість газу – здатність його молекул (атомів) не утримуватись разом, а вільно переміщуватися в об'ємі, значно більшому, ніж об'єм самих частинок. Сили міжмолекулярної взаємодії виявляються в газах лише в ті моменти, коли молекули наближаються одна до одної на дуже короткі відстані.

Слабка міжмолекулярна взаємодія зумовлює малу густину газів і їхні основні специфічні властивості – здатність до безмежного розширення і створення тиску на стінки посудини, що чинить опір.

Стан газу характеризують його температурою, тиском і об'ємом. Вважається, що газ перебуває за нормальних умов, якщо його температура становить 0°C ($273,15\text{ K}$), а тиск 760 мм рт. ст. (101325 Па).

У рідинах відстань між молекулами значно менша, ніж у газах, тому сили взаємодії між молекулами виявляються значно більшою мірою. Цих сил достатньо для того, щоб чинити опір невпорядкованому руху молекул, але недостатньо для усунення переміщення одних частинок відносно інших. Рідкий стан речовини є проміжним між газоподібним і твердим.

Подібно до твердих тіл, рідини мають певну структуру. Наприклад, структура рідкої води нагадує структуру льоду. У воді, що перебуває в рідкому стані, молекули H_2O теж сполучені між собою водневими зв'язками, і для більшості молекул зберігається тетраедричне оточення. Проте, на відміну від льоду, в рідкій воді спостерігається лише «ближній порядок» (місцева впорядкованість у розміщенні частинок у просторі).

Крім цього, мала стисливість рідин і відносно висока густина наближає їх до твердих тіл і вказує на наявність хоч і не жорстких, але все ж значних сил міжмолекулярної взаємодії між частинками.

Отже, рідини, з одного боку, характеризуються наявністю певного об'єму, а з другого, – відсутністю певної форми. За температур, близьких до температур тверднення, спостерігається впорядкованість внутрішньої структури рідин; з підвищенням температури до температури кипіння рідин посилюється неупорядкований рух молекул.

Фізичні методи дослідження, зокрема, рентгеноструктурний та рентгеноспектральний аналізи допомогли виявити відмінність між рідким та твердим станами речовини. У кристалах атоми, іони або молекули відносно якоїсь однієї частинки розподілені у суворо визначеному порядку (ближньому й дальньому), у рідинах можна виявити тільки ближній порядок. У рідин атоми, іони або молекули оточені певною кількістю сусідів, цим і обмежується порядок їх розміщення. Подібна будова характерна і для речовин типу смоли, скла, які хоч і позбавлені текучості, але не утворюють кристалічних структур. Такі речовини називаються аморфними. Отже, структура аморфних речовин характеризується ближнім порядком, хоч аморфні речовини є твердими тілами. На зломі шматка аморфної речовини не можна виявити жодних ознак кристалічної будови. На відміну від кристалічних речовин, аморфні речовини не мають сталої температури плавлення.

У твердому стані більшість речовин має кристалічну будову, яка характеризується цілком певною орієнтацією частинок. Цим визначається і зовнішня форма твердих речовин у вигляді будь-якого багатогранника – кристала.

В ідеальному випадку кристал обмежений плоскими гранями, що перетинаються у вершинах і прямолінійних ребрах. Поодинокі кристали (монокристали) іноді трапляються у природі, їх також добувають штучно. Проте більшість кристалічних тіл – це полікристали – сукупність великої кількості порізного орієнтованих дрібних кристалів, причому форма всього кристала неправильна, а форма дрібних, складових кристалів – правильна.

Класифікують кристалічні форми за симетрією кристалів. Форми кристалів вивчає геометрична кристалографія.

Симетрія зовнішньої форми кристала відображує симетрію внутрішньої його структури, тобто правильну періодичність розміщення частинок у вузлах просторових ґраток того чи іншого типу. Просторові ґратки можна розглядати як побудовані з елементарних комірок. **Елементарна комірка** – це паралелепіпед найменшого об'єму, який можна виділити в ґратках, і повторенням якого в просторі можна отримати всі кристалічні ґратки. **Кристалічні ґратки**

– це просторовий каркас, утворений прямими лініями, що перетинаються; у точках перетину (вузлах кристалічних ґраток) розміщені частинки. Частинки в кристалах здійснюють лише теплові коливання поблизу стану рівноваги.

Більш-менш правильна геометрична форма кристалів є важливою, але не єдиною ознакою кристалічної структури речовини. Характерною особливістю кристалічних тіл, що впливає з їхньої будови, є анізотропія. Анізотропія виявляється в неоднакових фізичних властивостях кристала у різних його напрямках. Так, хоча в кристалі речовина цілком однорідна, механічні, електричні та інші властивості кристалів залежать від напрямку, в якому їх визначають.

Внутрішню структуру кристалів досліджують за допомогою рентгеноструктурного аналізу.

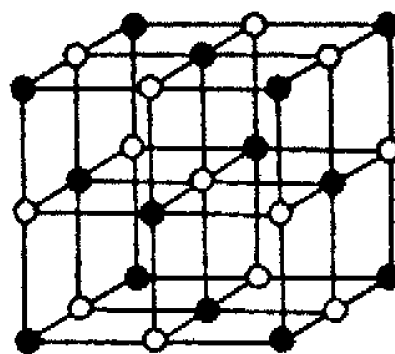
Залежно від природи частинок, розміщених у вузлах кристалічних ґраток, і від того, які сили взаємодії є між ними, розрізняють іонні, атомні, молекулярні і металічні ґратки.

У вузлах іонних ґраток розміщені позитивно і негативно заряджені іони, між якими діють сили електростатичної взаємодії. Іонні ґратки характерні для іонних сполук. На рис. 13 зображені кристалічні ґратки Хлориду натрію. Іони одного виду, наприклад Cl^- , розміщуються у вершинах куба і в центрах кожної з його граней, тобто розміщення іонів одного виду таке саме, як і в разі кубічної щільної упаковки. Координаційне число для іонів як Na^+ , так і Cl^- у структурі NaCl дорівнює 6.

До сполук з іонними ґратками належать більшість солей і деякі оксиди. Іонні сполуки мають порівняно високу температуру плавлення, велику твердість, малу леткість. Іонні ґратки міцніші, ніж молекулярні, але слабкіші, ніж атомні. Безліч іонних кристалів мають багатоатомні іони.

У вузлах атомних кристалічних ґраток розміщені атоми, сполучені одним ковалентним зв'язком. До речовин з атомними кристалічними ґратками належать алмаз (рис.14), силіцій тощо. Ці речовини мають високу твердість, тугоплавкі, практично не розчиняються в жодному розчиннику. Всі ці властивості зумовлені міцністю ковалентних зв'язків.

Молекулярні ґратки характерні для багатьох речовин: неметалів (за винятком вуглецю і силіцію), більшості



– Na^+ , – Cl^- ○

Рисунок 13 – Іонні кристалічні ґратки хлориду натрію

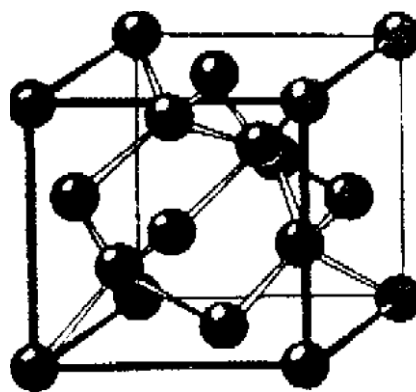


Рисунок 14 – Атомна кристалічна ґратка алмазу

органічних сполук і багатьох неорганічних. У вузлах молекулярних кристалічних ґраток розміщені молекули, між якими діють міжмолекулярні сили. Структура молекулярних кристалів, утворених неполярними молекулами, як правило, зумовлена дисперсійною взаємодією. Оскільки дисперсійні сили ненасичені і ненапрявлені, кристали, утворені неполярними сферичними і гантелеподібними молекулами, характеризуються високими координаційними числами. Так, тверді водень і гелій мають щільну гексагональну упаковку (координаційне число становить 12).

Молекулярні ґратки характерні для багатьох речовин: неметалів (за винятком вуглецю і силіцію), більшості органічних сполук і багатьох неорганічних. У вузлах молекулярних кристалічних ґраток розміщені молекули, між якими діють міжмолекулярні сили. Структура молекулярних кристалів, утворених неполярними молекулами, як правило, зумовлена дисперсійною взаємодією. Оскільки дисперсійні сили ненасичені і ненапрявлені, кристали, утворені неполярними сферичними і гантелеподібними молекулами, характеризуються високими координаційними числами. Так, тверді водень і гелій мають щільну гексагональну упаковку (координаційне число становить 12).

Речовини з молекулярними кристалічними ґратками мають невелику твердість, легкоплавкі і леткі.

Металічні ґратки властиві металам. У вузлах металічних ґраток розміщені позитивно заряджені іони або нейтральні атоми металу, між якими рухаються спільні електрони.

Проте існують речовини, кристалічні ґратки яких можна розглядати як проміжні між іонними й атомними або між атомними й металічними. До таких речовин належить графіт. Атоми Карбону в графіті в одних напрямках сполучені ковалентними зв'язками, а в інших – металічними. У таких сполуках, як оксид берилію, сульфід цинку, зв'язок між частинками, розміщеними у вузлах кристалічних ґраток, частково іонний, а частково ковалентний.

Трапляються випадки, коли одна й та сама речовина існує в різних кристалічних формах, які відрізняються за внутрішньою будовою, а отже, і за фізико-хімічними властивостями. Таке явище називається поліморфізмом. Прикладом може бути червоний йодид меркурію(II) HgI_2 , кристали якого за нормальних умов мають тетрагональну форму, а за температури $+131^\circ C$ ромбічну. У цьому разі колір сполуки змінюється на жовтий.

Приклади розв'язання типових задач за темою 1.4

Задача 1

Визначити тип хімічного зв'язку наступних сполук: (O_2 , H_2O , $NaCl$, CaO , NO_2 , HF , N_2 , P_2O_5 , H_2). Для простих речовин визначити кратність зв'язку.

Розв'язання:

(O_2) – ковалентний неполярний (к.н.); (H_2O) – ковалентний полярний(к.п.) + водневий (в) ; ($NaCl$) – іонний (і); (CaO) – і, (NO_2) –к.п.; (HF) – к.п.+в; (N_2) – ковалентний неполярний (к.н.); (P_2O_5) – к.п.; (H_2) – к.н.; (O_2) – подвійний зв'язок; (N_2) – потрійний зв'язок; (H_2) – простий зв'язок.

Задача 2

Укажіть тип зв'язку для речовини, які утворена елементами з порядковими номерами 20 і 9.

Розв'язання:

Елемент з порядковим номером 20 – Кальцій – типовий металічний елемент, лужноземельний. Елемент з порядковим номером 9 – Флуор – типовий неметалічний елемент, галоген. При їх сполученні утворюється речовина з іонним типом зв'язку.

Задача 3

Із запропонованого ряду формул речовин: CO_2 , SO_2 , SiO_2 , LiOH , HF , CuO , C_3H_8 , $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ оберіть такі, що мають молекулярні кристалічні ґратки. Укажіть суму молярних мас цих речовин.

Розв'язання:

Молекулярні кристалічні ґратки серед наведеного ряду речовин мають:

- карбон(IV) оксид, CO_2 – газ (за н. у.), $M(\text{CO}_2) = 44$ г/моль;
- сульфур(IV) оксид, SO_2 – газ, $M(\text{SO}_2) = 64$ г/моль;
- пропан, C_3H_8 – газ, $M(\text{C}_3\text{H}_8) = 44$ г/моль;
- глюкоза, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ – тверда речовина, $M(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 180$ г/моль.

Сума їхніх молярних мас становить 332 г/моль.

Задача 4

В який бік зміщується електронна густина ковалентного зв'язку в молекулах OF_2 , CCl_4 , PCl_5 , H_2O , H_2S ?

Розв'язання:

Всі задані молекули складаються з атомів різних елементів, які відрізняються

за своєю електронегативністю, тому утворені ними зв'язки є полярними. На підставі шкали електронегативності визначаємо напрямок зміщення спільних електронних пар і показуємо його стрілками. Зміщення зв'язку в молекулі OF_2 відбувається за напрямком: $\text{O} \rightarrow \text{F}$, в молекулі CCl_4 – $\text{C} \rightarrow \text{Cl}$, в молекулі PCl_5 – $\text{P} \rightarrow \text{Cl}$, в молекулі H_2O – $\text{H} \rightarrow \text{O}$, в молекулі H_2S – $\text{H} \rightarrow \text{S}$.

Задача 5

Як можна пояснити, що за кімнатної температури вода є рідиною, а сірководень – газом, незважаючи на те, що молярна маса сірководню майже вдвічі перебільшує молярну масу води?

Розв'язання:

Оксиген має більшу електронегативність, ніж Сульфур, тому водневі зв'язки, що виникають між молекулами води, є більш міцними порівняно з водневими зв'язками, що виникають між молекулами сірководню. Розрив водневих зв'язків між молекулами води, необхідний для переходу води в газоподібний стан, потребує значних витрат енергії. Тому вода має більш високу температуру кипіння, ніж сірководень, і за кімнатної температури залишається рідиною на відміну від газоподібного сірководню.

Завдання для самоконтролю за темою 1.4

Питання:

1. Яка природа хімічного зв'язку ?
2. В якому випадку утворюється іонний зв'язок?
3. В якому випадку утворюється металевий зв'язок ?
4. Що таке валентність і ступінь окиснення?
5. Які основні характеристики й властивості ковалентного зв'язку?
6. Чим визначається полярність ковалентного зв'язку?
7. Для чого введено поняття гібридизації орбіталей?
8. Механізм утворення водневого зв'язку ?
9. Чим відрізняються аморфні і кристалічні речовини?
10. Що таке кристалічні ґратки?

Задачі:

1. Вказати тип хімічного зв'язку в наступних сполуках: N_2 , LiF , CO , H_2O , NO , H_2 .
2. Розташуйте наступні молекули у порядку зростання міцності хімічного зв'язку: F_2 , N_2 , O_2 .
3. Чим відрізняються "сігма" і "пі" типи хімічного зв'язку? Скільки таких зв'язків існує в молекулі N_2 ?
4. Яким є просторове розташування електронних хмар відносно центрального атома при sp , sp^2 , sp^3 -гібридизації.
5. Який хімічний зв'язок називається водневим? В яких випадках він утворюється?
6. Який хімічний зв'язок здійснюється в металах? В чому особливість цього типу зв'язку?
7. Вказати тип хімічного зв'язку в наступних сполуках: CO_2 , P_2O_5 , O_2 , $NaCl$, Cl_2 , CaO , HF .
8. Назвіть молекулу, в котрій частка іонного зв'язку є: а) найменшою, б) найбільшою: $LiCl$, CsF , $NaCl$, KCl , LiI .
9. Що таке алотропія? Наведіть приклади алотропних модифікацій вуглецю та кисню.
10. Які тіла називаються кристалічними та аморфними? Яка різниця в їх будові?

РОЗДІЛ 2 ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

2.1 Основи хімічної термодинаміки

2.1.1 Поняття хімічної термодинаміки

Хімічна термодинаміка – одна з важливіших частин хімічної науки. Вона вивчає **енергетичні зміни**, які супроводжують хімічні процеси. Знання хімічної термодинаміки дозволяє з'ясувати можливість процесу відбуватися самочинно, а також визначити **теплоту процесу та роботу**, яку виконує система. Особливістю хімічної термодинаміки є те, що вона не розглядає швидкість і механізм процесу.

Для зручності розглядання процесу всесвіт поділяють на **систему та навколишнє середовище**.

Термодинамічною системою називають частину світу яка відокремлена від навколишнього середовища дійсними або умовними межами і в якій розглядається перебіг якогось процесу.

Розрізняють такі системи:

- **ізолювані** (немає обміну енергією та речовиною);
- **замкнені** (немає обміну речовиною, є обмін енергією);
- **відчинені** (є обмін речовиною та енергією).

У хімічній термодинаміці користуються так званими термодинамічними функціями (характеристиками), які дають змогу охарактеризувати стан системи і зміни, що відбуваються в ній. Серед останніх важливе значення для хіміків мають **внутрішня енергія U , ентальпія H , ентропія S , енергія Гіббса G** тощо.

2.1.2 Внутрішня енергія та ентальпія. Перший закон термодинаміки

Важливим первинним поняттям хімічної термодинаміки є внутрішня енергія (U).

Підвнутрішньою енергією системи Услід розуміти загальний її запас, тобто енергію поступального й обертального руху молекул, енергію внутрішньомолекулярних коливань атомів і атомних груп, енергію руху електронів в атомах, внутрішньоядерну енергію, тобто усі види енергії, крім кінетичної і потенціальної енергії системи в цілому. Формами передачі енергії є **теплота (Q) і робота (A)**.

Під величиною A розуміють **роботу**, що протидіє всім силам, які діють на систему (зовнішній тиск, електричне і магнітне поля тощо).

Хімічні процеси відбуваються з виділенням або поглинанням теплоти. Реакції, що відбуваються з виділенням теплоти, називають **екзотермічними**, а реакції, під час перебігу яких теплота поглинається, – **ендотермічними**.

Так, реакції горіння, нейтралізації кислот лугами супроводжуються виділенням значної кількості теплоти. Виділення теплоти під час взаємодії речовин свідчить про те, що вони мають певний запас енергії у прихованому

вигляді. Енергія, яка прихована в речовинах і вивільнюється під час хімічних і деяких фізичних процесів, називається внутрішньою енергією речовини. Один з фундаментальних законів природи – закон збереження енергії (перший закон термодинаміки):

енергія не зникає і не утворюється з нічого, вона переходить з однієї форми в іншу в еквівалентних кількостях

Для ізольованої системи перший закон термодинаміки можна конкретизувати:

Внутрішня енергія ізольованої системи – стала. ($U = \text{const}$, $\Delta U = 0$)

Для замкненої системи така конкретизація буде:

Теплота, що дістається системі, йде на зміну внутрішньої енергії та виконання роботи.

Математичний запис цього положення має вигляд.:

$$Q = \Delta U + A,$$

де $\Delta U = U_{\text{кін}} - U_{\text{почат.}}$

В більшості випадків в якості роботи процесу ми будемо розглядати роботу розширення або стиснення, яка дорівнює: $A = p \cdot \Delta V$. В такому випадку:

$$Q = \Delta U + p \Delta V$$

Розглянемо два випадки.

Перший $V = \text{const}$, $\Delta V = 0$, $p \Delta V = 0$.

$$Q_V = \Delta U.$$

Тобто, тепловий ефект за сталим об'ємом дорівнює зміні внутрішньої енергії.

Другий $p = \text{const}$; $Q = \Delta U + p \Delta V = \Delta U + \Delta (p V) = \Delta (U + p V)$.

Позначимо $U + p V = H$ та назвемо цю нову функцію – ентальпія.

$$Q_p = \Delta H.$$

Тобто, тепловий ефект за сталим тиском дорівнює зміні ентальпії

Під час термодинамічних розрахунків прийнято вважати теплоту, що виділяється системою, від'ємною (система втрачає енергію).

2.1.3 Термохімія. Закон Гесса

Хімічні реакції, як правило, супроводжуються виділенням або поглинанням тепла – тепловими ефектами. Кількість теплоти, що виділяється або поглинається, називається тепловим ефектом реакції. Теплові ефекти хімічних процесів вивчає термохімія.

Кількісні дослідження теплових ефектів різних речовин вперше виконали в 1780–1784рр. А.Л. Лавуазьє і П.С. Лаплас.

Щоб забезпечити можливість порівняння теплових ефектів різних реакцій, термохімічні розрахунки слід робити відносно одного моля сполуки при температурі 25 °С (298,15 К) і тиску 101 кПа (1 атм). Теплові ефекти, визначені за таких умов, називають **стандартними**.

Теплові ефекти можна зазначати поряд з рівняннями хімічних реакцій. Рівняння, біля яких зазначено тепловий ефект, називають **термохімічними**. Величину теплового ефекту записують праворуч від рівняння із знаком «мінус» ($\Delta H < 0$), якщо реакція **екзотермічна**, і зі знаком «плюс» ($\Delta H > 0$) – якщо **ендотермічна**.

Кількість теплоти, що виділяється або поглинається під час утворення одного моля хімічної сполуки з простих речовин, називається **теплотою (ентальпією) утворення** даної сполуки.

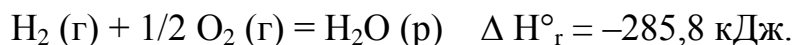
Так, теплота утворення води дорівнює 285,8 кДж/моль; це означає, що в процесі утворення 18 г рідкої води з 2 г водню і 16 г кисню виділяється 285,8 кДж енергії у вигляді теплоти.

А.Л. Лавуазьє і П.С. Лаплас довели, що теплота розкладання даної сполуки чисельно дорівнює теплоті її утворення, але має протилежний знак – це **перший закон термохімії**. З цього закону випливає, що чим більше теплоти виділяється під час утворення тієї чи іншої сполуки, тим більше теплоти слід затратити на її розкладання.

Визначені для речовин, що перебувають у стандартному стані, стандартні значення ентальпії та інших термодинамічних величин позначають відповідним символом з індексом зверху $^\circ$. Стандартна ентальпія утворення речовини ΔH_f° – це зміна ентальпії в процесі утворення даної речовини, що перебуває в стандартному стані, з термодинамічно стабільних форм простих речовин, що також перебувають у стандартних станах. Стандартні теплоти утворення відомі для багатьох речовин, вони зведені в таблиці.

Теплоти утворення простих речовин, стійких за стандартних умов (графіт, ромбічна сірка, кристалічний йод тощо), приймають такими, що дорівнюють нулю.

В термохімічних рівняннях зазначають стан речовини: (к) – кристалічний, (р) – рідкий, (г) – газоподібний. Термохімічне рівняння реакції утворення води в рідкому стані можна записати так:



Важливою характеристикою речовин, що застосовуються як паливо, є їхня питома теплота згоряння, яку прийнято визначати відносно 1 кг або 1 м³ (для газів) речовини. Величина теплового ефекту залежить від природи вихідних речовин і продуктів реакції, від їх агрегатного стану, а також від температури і тиску.

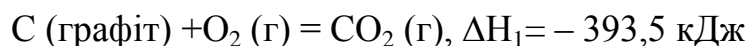
Оскільки більшість хімічних реакцій проводять при сталому тиску, основну увагу ми приділятимемо ізобарним процесам.

В основі термохімічних розрахунків лежить закон, відкритий російським вченим Г.І. Гессом у 1840 р. Цей закон формулюється так:

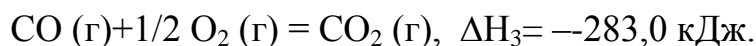
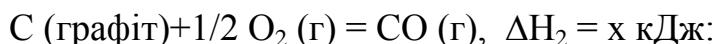
Тепловий ефект реакції залежить тільки від початкового та кінцевого станів вихідних речовин та продуктів реакції і не залежить від проміжних стадій процесу.

Цей закон іноді називають другим законом термохімії. Закон Гесса справедливий лише за умови сталого тиску або об'єму. Раніше було доведено, що при сталому об'ємі тепловий ефект дорівнює зміні внутрішньої енергії ($Q_V = \Delta U$), а при сталому тиску зміні ентальпії ($Q_P = \Delta H$).

Закон Гесса дає змогу обчислювати теплові ефекти в тих випадках, коли їх неможливо виміряти безпосередньо. Покажемо це на прикладі добування оксиду карбону(II) з графіту. Виміряти тепловий ефект реакції утворення оксиду карбону(II) з графіту і кисню дуже важко, оскільки під час згоряння графіту утворюється суміш CO + CO₂ (у разі недостатньої кількості кисню). Теплоту утворення CO можна обчислити, знаючи теплоту (ентальпію) згоряння (-283,0 кДж/моль) і теплоту (ентальпію) утворення оксиду карбону(IV) (-393,5 кДж/моль). Термохімічне рівняння згоряння графіту



можна записати у дві стадії:



Записавши термохімічні рівняння, що відповідають цим стадіям, дістанемо сумарне рівняння:



Тепловий ефект сумарної реакції (згідно з законом Гесса) дорівнює тепловому ефекту реакції безпосереднього згоряння графіту, тобто

$$(x + 283,0) \text{ кДж} = 393,5 \text{ кДж}, \text{ звідки } x = -110,5 \text{ кДж}$$

Отже, термохімічне рівняння утворення оксиду карбону(II) можна записати так:



Із закону Гесса, який є одним із висновків закону збереження енергії, випливає два важливих **наслідки**:

Перший наслідок з закону Гесса

Стандартний тепловий ефект реакції дорівнює сумі стандартних теплот утворення продуктів реакції з відніманням суми стандартних теплот утворення вихідних речовин.

Математично це можна записати так:

$$\Delta H_r^\circ = (\sum \nu \Delta H_f^\circ)_{\text{прод}} - (\sum \nu \Delta H_f^\circ)_{\text{почат}},$$

де ΔH_r° – тепловий ефект реакції (індекс r позначає реакцію – reaction);
 ΔH_f° – теплота утворення (індекс f позначає утворення – formation);
 ν – стехіометричний коефіцієнт.

Другий наслідок з закону Гесса:

Стандартний тепловий ефект реакції дорівнює сумі стандартних теплот згоряння вихідних речовин з відніманням суми стандартних теплот згоряння продуктів реакції.

$$\Delta H_r^\circ = (\sum \nu \Delta H_{\text{comb}}^\circ)_{\text{почат}} - (\sum \nu \Delta H_{\text{comb}}^\circ)_{\text{прод}},$$

де $\Delta H_{\text{comb}}^\circ$ – теплоти згоряння (combustion).

В пожежній справі розрізняють вищу та нижчу теплоти згоряння. *Вищою теплотою згоряння називають кількість тепла, що вилучається при повному згорянні 1 кг або 1 м³ (для газів) горючої речовини за умови, що утворюється рідка вода. Нижчою теплотою згоряння називають кількість тепла, що вилучається при повному згорянні 1 кг або 1 м³ (для газів) горючої речовини за умови, що утворюється водяна пара.*

У випадку необхідності визначення ΔU розрахунок проводять за формулою:

$$\Delta U = \Delta H - p\Delta V,$$

де $p = 101,3$ кПа, $\Delta V = V_{\text{кін}} - V_{\text{поч}}$

Дослід показує, що речовини, теплоти згоряння яких не перевищують 2000 кДж/кг, не здатні до горіння.

2.1.4 Ентропія та енергія Гіббса. Умови самочинного перебігу хімічних реакцій

В якому напрямку відбуваються хімічні процеси? Перший закон термодинаміки не відповідає на це питання. Так, наприклад, перший закон термодинаміки не забороняє процес переходу тепла від холодного тіла до гарячого, він тільки накладає обмеження – скільки тепла одно тіло віддасть другому, стільки тепла прийме друге тіло. Наш досвід підказує, що деякі процеси, не заборонені першим законом термодинаміки, не можуть відбуватися самочинно, а тільки примусово. Наприклад, в побутовому холодильнику під час його роботи тепло від холодного тіла – холодильника передається в навколишнє

середовище. Цей процес відбувається примусово; як тільки холодильник буде вимкнено, почнеться самочинний процес передачі тепла від навколишнього середовища до більш холодного тіла – холодильника. В якості другого закону термодинаміки прийнято постулат:

неможливий самочинний перехід тепла від більш холодного тіла до більш теплого.

В рамках класичної термодинаміки це положення не можливо довести. Але можна сказати, що воно є наслідком атомно-молекулярної природи речовини. Це положення є природним в рамках статистичної термодинаміки, деякі положення якої розглядаються в курсі фізики.

Розгляд системи постулатів та аксіом хімічної термодинаміки виходить за рамки курсу хімії, тому розглядатися не буде. В курсі хімії розглядаються деякі кінцеві висновки.

При розгляді найпростішої механічної системи, самочинно буде відбуватися процес зі зменшенням потенціальної енергії ($\Delta U < 0$). Хімічні системи більш складні. Зміна енергії такої системи не може визначати напрямку протікання процесу, тому що відомі хімічні реакції, для яких $\Delta U > 0$ (ендотермічні реакції) і $\Delta U < 0$ (екзотермічні реакції). Який же чинник визначає можливість протікання процесу? Для відповіді на це питання розглянемо ізольовану систему ($\Delta U = 0$), в якій знаходиться рідина. Через деякий час над рідиною з'явиться пара. Що примушує молекули рідини переходити в газове середовище? Такий процес є енергетично невигідним, тому що енергія молекули в газовій фазі більша, ніж у стані рідини. Спрощено можна відповісти на це питання так – тепловий рух примушує молекули переходити зі стану з меншою енергією (рідина) в стан з більшою енергією (газ). А чому усі молекули не переходять в газовий стан? Тому, що енергія молекул, що залишилися в стані рідини, поступово зменшується, і процес випаровування поступово гальмується. З розглянутого прикладу можна зробити такий якісний висновок: у випадку хімічних систем напрямком, в якому відбуваються процеси, визначається двома факторами: енергетичним (ΔU або ΔH) і фактором, пов'язаним з тепловим рухом.

В хімічній термодинаміці для врахування останнього фактору впроваджується нова термодинамічна функція **S – ентропія**. *В курсі фізики буде доведено, що ентропія є мірою неупорядкованості системи*. Формально ентропія впроваджується за формулою:

$$dS = \delta Q/T$$

де δQ – нескінченно маленька порція теплоти, T – температура.

Зміну ентропії в хімічних процесах обчислюють як різницю між ентропіями кінцевого і початкового станів системи. Отже, розрахунок ΔS аналогічний обчислення ΔH за законом Гесса. Однак слід мати на увазі, що *для простих тіл $S \neq 0$ (на відміну від ΔH ?)*.

$$\Delta S_r^\circ = (\sum \nu S^\circ)_{\text{прод}} - (\sum \nu S^\circ)_{\text{почат}}$$

де S° – абсолютні стандартні ентропії речовин,
 ν – стехіометричний коефіцієнт.

В ізольованій системі фактор енергії штучно відділено ($\Delta U = 0$), тому напрямок процесу визначається лише ентропією.

В ізольованій системі самочинно можуть відбуватися тільки процеси зі збільшенням ентропії. Тобто умовою можливості протікання процесу в ізольованій системі є: $\Delta S \geq 0$

Іншими словами, в ізольованій системі процеси відбуваються в бік збільшення безладу.

В замкненій системі (можливий обмін як речовиною, так і енергією з навколишнім середовищем) напрямок процесу визначається двома факторами: енергетичним (ΔU або ΔH) і ентропійним (ΔS). Для врахування обох факторів введено нову термодинамічну функцію – **енергію Гіббса (G)**:

$$G = H - T S$$

де H – ентальпія,
 T – температура,
 S – ентропія.

В замкненій системі самочинно можуть відбуватись процеси, для яких енергія Гіббса зменшується: $\Delta G < 0$ (при p і $T = \text{const}$).

Розрахунок ΔG аналогічний до обчислення ΔH і ΔS :

$$\Delta G_r^\circ = (\sum \nu \Delta G_f^\circ)_{\text{прод}} - (\sum \nu \Delta G_f^\circ)_{\text{почат}}$$

де ΔG_f° – стандартні енергії Гіббса утворення речовин.

За допомогою енергій Гіббса можна зробити оцінку пожежонебезпечності речовин. Якщо ΔG° реакції речовини з киснем суттєво менша ніж нуль, то така речовина здатна до горіння.

Зміну енергії Гіббса можна розраховувати (при сталих p і T) за формулою:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Перебігу процесів сприяють умови $\Delta H < 0$, $T \Delta S > 0$

За низьких температур множник T малий, і абсолютне значення добутку $T \Delta S$ також мале. В цьому разі для реакцій, що відбуваються із значним тепловим ефектом $\Delta H \gg T \Delta S$, у виразі $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ можна знехтувати другим членом. Тобто $\Delta G \approx \Delta H$. Отже, за низьких температур ймовірність перебігу реакції визначається знаком і величиною ΔH . Зокрема, за звичайних температур величина добутку $T \Delta S$ для більшості реакцій значно менша, ніж ΔH . Тому за таких температур екзотермічні реакції ($\Delta H < 0$) відбуваються самочинно, а ендотермічні ($\Delta H > 0$) – вимушено.

За достатньо високих температур справедливе обернене співвідношення $|\Delta H \ll T\Delta S|$. Тому в цьому разі: $\Delta G \approx -T\Delta S$. Це означає, що за високих температур ентропійний чинник (прагнення до розриву зв'язків) пересилує ентальпійний (прагнення до утворення зв'язків).

Наведені вище наближені рівняння показують, що критерієм напрямку самочинного перебігу реакції за низьких температур може бути знак теплового ефекту реакції, а за високих—знак зміни ентропії, тобто за низьких температур самочинно можуть відбуватися екзотермічні реакції, а за високих – реакції, що супроводжуються збільшенням ентропії.

У разі проміжних температур між високими і низькими на знак і величину ΔG одночасно впливають ентальпійні та ентропійні чинники.

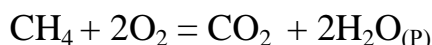
Приклади розв'язання типових задач за темою 2.1

Задача 1.

Розрахувати вищу та нижчу теплоти згоряння метану.

Розв'язання:

Для розрахунку вищої теплоти згоряння Q_v запишемо рівняння реакції



Розрахунки проводимо згідно з наслідком з закону Гесса:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(v) &= \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(p)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) - 2\Delta_f H^\circ(\text{O}_2) = \\ &= -393.5 + 2 \times (-285.8) - (-74.8) - 0 = -890.3 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

Розрахунок виконано для 1 молю метану (22.4 л). Зробимо перерахунок на 1 кубічний метр (1000 л).

$$Q_v = -890.3 \times 1000 / 22.4 = -39745 \text{ кДж}$$

Для розрахунку Q_n зробимо аналогічні розрахунки, тільки замість рідкої води візьмемо відповідне значення для водяної пари:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(n) &= \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(r)}) - \Delta_f H^\circ(\text{CH}_4) - 2\Delta_f H^\circ(\text{O}_2) = \\ &= -393.5 + 2 \times (-241.8) - (-74.8) - 0 = -802.3 \text{ кДж}. \end{aligned}$$

$$Q_n = -802.3 \times 1000 / 22.4 = -35804 \text{ кДж}.$$

Відповідь: -39745 кДж та -35804 кДж .

Задача 2

Визначити, чи можливе самочинне розкладання нітрату амонію згідно з реакціями: $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{NH}_3 + \text{HNO}_3(a)$; $4 \text{NH}_4\text{NO}_3 = 3\text{N}_2 + 2\text{NO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}(б)$.

Розв'язання:

Можливість або неможливість самочинного перебігу хімічної реакції визначається знаком величини зміни енергії Гіббса процесу. Якщо $\Delta G_r^\circ < 0$, реакція принципово можлива, якщо $\Delta G_r^\circ > 0$ - неможлива.

$$\text{а) } \Delta_r G^\circ(\text{а}) = \Delta_f G^\circ(\text{NH}_3) + \Delta_f G^\circ(\text{HNO}_3) - \Delta_f G^\circ(\text{NH}_4\text{NO}_3) = -16,7 - 79,9 - (-183,9) = 87,3 \text{ кДж.}$$

$$\text{б) } \Delta_r G^\circ(\text{б}) = 3\Delta_f G^\circ(\text{N}_2) + 2\Delta_f G^\circ(\text{NO}_2) + 8\Delta_f G^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) - 4\Delta_f G^\circ(\text{NH}_4\text{NO}_3) = 3 \times 0 + 2 \times 52,3 + 8 \times (-228,6) - 4 \times (-183,9) = -1068,6 \text{ кДж.}$$

Відповідь: можливий самочинний перебіг реакції (б).

Задача 3.

На основі довідкових даних щодо значень ентропії утворення відповідних речовин обчислити ентропію реакції конверсії метану.

Розв'язання:

Реакція конверсії метану проходить згідно з рівнянням $\text{CH}_4(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г}) = \text{CO}(\text{г}) + 3\text{H}_2(\text{г})$.

Співставляючи коефіцієнти у рівнянні реакції, можна якісно оцінити змінення ентропії: вона повинна зростати ($\Delta S^0_{\text{х.р.}} > 0$), оскільки в результаті реакції утворюється більша кількість газових молекул, ніж вступає в реакцію. Це свідчить про посилення неупорядкованості системи і, як наслідок, - про збільшення ентропії.

$$\begin{aligned} \Delta S^0_{\text{х.р.}} &= S^0_{298}(\text{CO}) + 3S^0_{298}(\text{H}_2) - S^0_{298}(\text{CH}_4) - S^0_{298}(\text{H}_2\text{O}) \\ &= 197,54 + 3 \cdot 130,58 - 186,19 - 188,70 = +214,39 \text{ Дж/К} \end{aligned}$$

Як підтверджують розрахунки, ентропія системи в результаті реакції дійсно зростає, $\Delta S^0_{\text{х.р.}} > 0$.

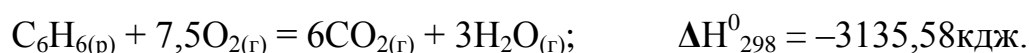
Відповідь: +214,39 Дж/К

Задача 4.

Тепловий ефект реакції згоряння 1 моль рідкого бензену з утворенням карбон диоксиду і водяної пари дорівнює -3135,58 кДж. Написати термохімічне рівняння і обчислити ентальпію утворення $\text{C}_6\text{H}_{6(\text{р})}$.

Розв'язання:

Термохімічне рівняння має вигляд:



Згідно із законом Гесса тепловий ефект цієї реакції:

$$\Delta H^0_{298} = 6\Delta H^0_f(\text{CO}_2) + 3\Delta H^0_f(\text{H}_2\text{O}_{(\text{г})}) - \Delta H^0_f(\text{C}_6\text{H}_{6(\text{р})}) - 7,5\Delta H^0_f(\text{O}_2),$$

звідки ентальпія утворення рідкого бензену:

$$\Delta H^0_f(\text{C}_6\text{H}_{6(\text{p})}) = 6\Delta H^0_f(\text{CO}_2) + 3\Delta H^0_f(\text{H}_2\text{O}_{(\text{r})}) - 7,5\Delta H^0_f(\text{O}_2) - \Delta H^0_{298}$$

Користуючись довідковими даними щодо ентальпій утворення відповідних речовин, одержимо:

$$\begin{aligned} \Delta H^0_f(\text{C}_6\text{H}_{6(\text{p})}) &= 6 \cdot (-393,51) + 3 \cdot (-241,83) - 7,5 \cdot 0 - (-3135,58) = \\ &= +49,03 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Відповідь: ентальпія утворення $\text{C}_6\text{H}_{6(\text{p})}$ +49,03 кДж/моль.

Задача 5.

Визначити кількість теплоти, яку необхідно витратити для утворення нітроген (II) оксиду із простих речовин, якщо тепловий ефект реакції дорівнює $\Delta H^0_{\text{х.р.}} = +180,8$ кДж, а об'єм NO - 11,2 л (н.у.).

Розв'язання:

Складаємо термохімічне рівняння реакції



Обчислюємо кількість речовини NO:

$$v(\text{NO}) = V / M = 11,2 \text{ л} / 22,4 \text{ л/моль} = 0,5 \text{ моль.}$$

З урахуванням рівняння яке зв'язує довільну кількість теплоти з тепловим ефектом реакції, маємо:

$$Q = -\Delta H \cdot v = -180,8 \text{ кДж/моль} \cdot 0,5 \text{ моль} = -90,4 \text{ кДж.}$$

Відповідь: кількість теплоти для утворення нітроген (II) оксиду -90,4 кДж.

Завдання для самоконтролю за темою 2.1

Питання:

1. Які системи розрізняють при розгляданні перебігу якогось процесу?
2. Що таке внутрішня енергія та ентальпія?
3. Які є види теплових ефектів?
4. Сформулюйте наслідок з закону Гесса, за допомогою якого розраховують теплові ефекти хімічних реакцій.
5. Що таке теплота утворення та теплота згоряння?
6. Що таке ентропія?
7. За допомогою яких термодинамічних функцій можна визначити можливість перебігу хімічної реакції?
8. Якими приймаються теплоти утворення простих речовин, стійких за стандартних умов?
9. Сформулюйте другий закон термодинаміки.

10. За допомогою якої термодинамічної функції можна зробити оцінку пожежонебезпечності речовин?

Задачі:

1. Обчисліть тепловий ефект реакції горіння ацетилену за стандартних умов (ст. у.).

2. Чому дорівнює теплота згоряння водню: а) у кисні, б) у фторі?

3. У чому полягає відмінність фазових перетворень від хімічних процесів? Обчисліть зміну ентальпії при таких фазових перетвореннях: а) $H_2O_{(p)} = H_2O_{(g)}$, б) $H_2O_{(m)} = H_2O_{(p)}$.

4. Визначіть, чи можливе самочинне розкладання бертолетової солі за реакцією $2KClO_{3(m)} = 2KCl_{(m)} + 3O_2$ за ст. у.?

5. Спирти можна використовувати як палива. Який спирт метанол чи етанол є енергетично більш ефективним?

6. Яка кількість тепла вилучиться під час згоряння 1 м^3 (н.у.) етилену?

7. Скільки тепла вилучиться під час згоряння 1 кг бензолу?

8. Чи можливий самочинний перебіг реакції $N_2 + O_2 = 2NO$ в ізольованій системі?

9. Чи можливий самочинний перебіг реакції $CO + 0,5O_2 = CO_2$ в замкненій системі за ст. у.?

10. Яку кількість вугілля треба спалити, щоб вилучилось 1000 кДж тепла?

2.2 Хімічна кінетика

2.2.1 Основні поняття хімічної кінетики

Розділ хімії, що вивчає швидкість перебігу різних хімічних реакцій, називається **хімічною кінетикою**. До **основних понять хімічної кінетики відносять такі: швидкість хімічної реакції**, механізм реакції, кінетичне рівняння, каталіз, порядок і молекулярність реакції. Хімічна кінетика вивчає як гомогенні, так і гетерогенні реакції.

Гомогенними називаються реакції, що відбуваються в однорідному середовищі (гомогенній системі), наприклад, в газоподібній суміші або в рідкому розчині.

Гетерогенними називаються реакції, що відбуваються в неоднорідному середовищі (гетерогенній системі) – між речовинами, які перебувають у різних фазах (твердій і рідкій, газоподібній і рідкій тощо). Хімічна взаємодія в цьому разі відбувається на межі поділу фаз.

Фаза – це частина системи, відокремлена від інших її частин поверхнею поділу, в разі переходу через яку властивості змінюються стрибкоподібно.

У загальному розумінні швидкість реакції відповідає числу елементарних актів взаємодії, що відбуваються за одиницю часу: для гомогенних реакцій – в одиниці об'єму, для гетерогенних – на одиниці площі поверхні поділу фаз.

Швидкість гомогенної реакції визначається зміною кількості будь-якої з вихідних речовин або кінцевих продуктів реакції за одиницю часу, віднесеної до одиниці об'єму.

$$v = (1/V) dn/d\tau$$

де V – об'єм,

n – кількість речовини,

τ – час.

Враховуючи, що $n/V = c$, швидкість гомогенних реакцій можна записати так:

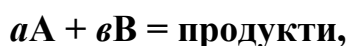
$$v = dc/d\tau$$

Швидкість гомогенної реакції визначається зміною концентрації будь-якої з вихідних речовин або кінцевих продуктів реакції за одиницю часу.

Швидкість хімічної реакції залежить від природи реагуючих речовин, їх концентрації, температури, а також від наявності каталізатора, інгібітора тощо.

2.2.2 Залежність швидкості реакції від концентрації. Закон діючих мас

Речовини можуть взаємодіяти між собою тільки в тому разі, коли їхні молекули (йони) достатньо зблизяться в якійсь точці, тобто зіткнуться, тому швидкість реакції пропорційна числу зіткнень, яких зазнають молекули реагуючих речовин. Число таких зіткнень прямо пропорційне до загальної кількості молекул, тобто їх концентрації, або добутку концентрацій реагуючих речовин. Так, швидкість реакції між речовинами А і В:



де a і b (стехіометричні коефіцієнти), дорівнює:

$$v = k c_A^a c_B^b$$

k – коефіцієнт пропорційності, що називається **константою швидкості реакції**.

Константа швидкості реакції *не залежить* від концентрацій реагуючих речовин, але залежить від природи речовин і температури. **Константа швидкості відповідає швидкості реакції при концентрацій реагуючих речовин, що дорівнюють 1 моль/л. (Якщо $C=1$, то $v = k$)**

Залежність швидкості хімічних реакцій від концентрацій реагуючих речовин була встановлена видатним російським фізикохіміком М. М. Бекетовим, а також норвезькими вченими **К.М. Гульдбергом і П. Вааге**, які в 1867 р. сформулювали цю залежність, відому нині як **закон дії мас**:

швидкість хімічної реакції за сталої температури прямопропорційна до добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, що дорівнюють їхнім стехіометричним коефіцієнтам.

У загальному вигляді для реакції $aA + bB + cC = \text{продукти}$ закон дії мас можна записати так:

$$v = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b \cdot c_C^c$$

Це рівняння називається **кінетичним рівнянням**.

Закон дії мас справедливий для простіших реакцій. Для складних (багатостадійних) реакцій показники ступеня не дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, їх треба визначати експериментально. В такому випадку визначені показники ступеня називають **порядком реакції**.

2.2.3 Залежність швидкості реакції від температури.

Правило Вант-Гоффа

Швидкість хімічних реакцій здебільшого зростає з підвищенням температури. Залежність швидкості хімічних реакцій від температури встановив відомий голандський учений **Я.Г. Вант-Гофф** у 1884 р.:

при підвищенні температури системи на кожні 10 градусів швидкість більшості реакцій зростає в 2–4 рази.

Правило Вант-Гоффа можна виразити співвідношенням:

$$V_{T+10}/V_T = \gamma = 2-4;$$

якщо температура змінюється не на 10 К, то користуються рівнянням:

$$V_{T_2} / V_{T_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}.$$

де γ – температурний коефіцієнт швидкості хімічної реакції.

Правило Вант-Гоффа є приблизним правилом, використання його обмежено помірними температурами. Розглянемо приклад розв'язання задачі на використання правила Вант-Гоффа.

Більш точно залежність швидкості реакції від температури описується емпіричним **рівнянням Арреніуса**:

$$k = A \times e^{-E_{\text{акт}}/(RT)},$$

де k – константа швидкості реакції,
 A – константа для кожної реакції,
 e – основа натурального логарифма,
 $E_{\text{акт}}$ – енергія активації,
 R – газова стала,
 T – температура.

Енергія активації – це надлишкова енергія в порівнянні з середньою, яку повинні мати реагуючі частинки, щоб їхні зіткнення спричинили хімічні взаємодії. Енергія активації залежить від природи реагуючих речовин та присутності каталізатора. Розглянемо приклад розв'язання задачі на використання рівняння Арреніуса.

2.2.4 Каталіз. Інгібітори горіння

Швидкість реакції можна змінити введенням в реакційну суміш спеціальних речовин. Речовини, які прискорюють швидкість реакції, але не витрачаються в результаті її перебігу, називаються **каталізаторами** (позитивними каталізаторами). Речовини, які сповільнюють швидкість реакції, називаються **інгібіторами** (негативними каталізаторами).

Іноді доводиться мати справу з явищем автокаталізу, коли каталізатором є один із продуктів реакції.

Розрізняють гомогенний і гетерогенний каталіз. Якщо каталізатор перебуває в одній і тій самій фазі, що й реагуючі речовини, то каталіз називається гомогенним, якщо в різних – гетерогенним. Гетерогенний каталіз зумовлений каталітичною дією поверхні твердого тіла (каталізатора). Такими каталізаторами часто бувають перехідні метали, їхні оксиди та інші сполуки.

Механізм дії каталізатора може бути різним, але найчастіше каталізатор вступає у взаємодію з однією з реагуючих речовин з утворенням проміжних сполук і цим самим спрямовує процес по новому реакційному шляху.

Для гомогенних реакцій встановлено, що каталізатор утворює проміжні реакційноздатні продукти в тій самій фазі.

Речовини, що знижують або повністю знищують активність каталізатора, називаються **каталітичними отрутами**, а речовини, що підвищують активність каталізаторів, **промоторами**.

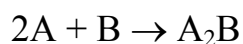
Відомо багато негативних каталізаторів (інгібіторів). Інгібітори сповільнюють хімічні реакції. Так, щоб послабити дію кислоти на сталеві конструкції, додають деякі органічні речовини (наприклад, уротропін), які є інгібіторами корозії.

Значну роль відіграє каталіз у біологічних процесах. Більшість реакцій, що відбуваються в організмах людини і тварин, є каталітичними реакціями; біологічні каталізатори називаються ферментами. Ферменти – це прості або складні білки. В організмі людини міститься близько 30000 різних ферментів, кожен з яких є каталізатором відповідної реакції. Наприклад, процес перетворення крохмалю на цукор каталізує фермент птіалін, що міститься у слині; фермент пепсин, що є у шлунку, каталізує розщеплення білків на амінокислоти тощо.

В пожежній справі широко використовуються **інгібітори горіння**. Найбільш поширеними інгібіторами горіння, які діють як гомогенні інгібітори, є галогенпохідні вуглеводнів. Розкладаючись в полум'ї на радикали, вони блокують найбільш реакційно здатні частки в полум'ї і, таким чином, гальмують процес горіння. В якості гетерогенних інгібіторів горіння застосовують дрібні порошки деяких солей: карбонат та гідрокарбонат натрію, фосфати лужних металів.

2.2.5 Поняття про механізм реакцій. Ланцюгові реакції

Більшість хімічних реакцій відбуваються за складним механізмом, тобто відбуваються в декілька стадій. Наприклад, реакція:



може складатися з однієї стадії, для цього потрібно зіткнення 3 часток ($2A + B$)

Утворення макроскопічних кількостей продуктів реакції внаслідок здійснення ланцюга елементарних актів взаємодії пов'язане з перебігом ланцюгових реакцій. Теорію ланцюгових реакцій розробили видатний російський учений **М.М. Семенов** та відомий англійський дослідник **С.Н. Хіншелвуд**, які у 1956 р. за свої праці в цій галузі були удостоєні Нобелівської премії.

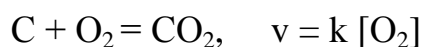
Ланцюговими називаються реакції, які включають велику кількість стадій, що відбуваються послідовно. Здійснення цих реакцій зумовлено наявністю вільних радикалів, які перетворюють неактивні молекули на активні. (**Вільні радикали** – це частки, які мають неспаровані електрони; більшість вільних радикалів дуже реакційно здатні і не в змозі накопичуватися в значних кількостях).

Розрізняють два типи ланцюгових реакцій – з *нерозгалуженням* і з *розгалуженням ланцюгом*. Прикладом реакцій першого типу є фотохімічний синтез хлороводню.

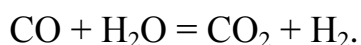
Розгалужені та нерозгалужені ланцюгові реакції відбуваються при горінні, під час вибухів, при крекінгу нафти, полімеризації, окисленні різних речовин.

2.2.6 Швидкість гетерогенних реакцій

Для гетерогенних реакцій у кінетичне рівняння концентрації твердих речовин не входять. Концентрація твердої речовини є сталою величиною і входить у константу швидкості. Так, наприклад, для реакцій горіння вугілля закон дії мас записується так:



З кінетичної точки зору хімічні реакції часто класифікують за так званою молекулярністю та порядком. Молекулярність реакції визначається числом молекул, що беруть участь в елементарному акті хімічної взаємодії. Так, мономолекулярною є реакція розкладу молекули N_2O_4 на дві молекули NO_2 . Коли ж взаємодіють різні молекули, то така реакція називається бімолекулярною:



Оскільки одночасне зіткнення великої кількості молекул мало ймовірно, то реакції, в яких бере участь більше трьох молекул реагуючих речовин, відбуваються в кілька стадій. Ось чому практично не існує реакцій з молекулярністю вищою, ніж три.

Порядок реакції визначається сумою показників ступенів концентрацій у виразі закону дії мас. Отже, порядок і молекулярність реакції не завжди збігаються. Наприклад, реакція розкладу молекули йоду на атоми є мономолекулярною реакцією першого порядку. Швидкість її виражається кінетичним рівнянням:

$$v = k C(I_2).$$

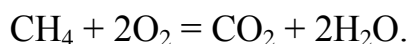
2.2.7 Горіння та вибух

Горіння – це фізико–хімічний процес, для якого характерні три ознаки: хімічне перетворення, вилучення тепла та вилучення світла.

Випромінювання світла можливе, якщо продукти реакції мають високу температуру. Це, в свою чергу, можливе, якщо реакція відбувається з великим виділенням тепла (велике значення теплоти згоряння) та великою швидкістю.

Згідно з *теорією Зельдовича*, для виникнення процесу горіння потрібно, щоб у деякому об'ємі швидкість тепловиділення перевищувала швидкість тепловіддачі. Докладно теорія горіння буде вивчатися в курсі "Теорія розвитку та припинення горіння".

Розглянемо деякі положення теорії горіння, обґрунтування яких базуються на теорії хімічної кінетики. По-перше, розглянемо, чому для горючих речовин існують межі займання - **нижня та верхня концентраційні межі займання** (нижня та верхня концентраційні межі розповсюдження полум'я). Розглянемо процес горіння, наприклад, метану:



Чому при змішуванні метану з киснем не відбувається займання суміші? Відповідь на це питання проста – при низьких температурах швидкість реакції дуже маленька. Якщо цю суміш підпалити, то попередньо перемішана суміш – вибухне; але якщо метан буде поступово поступати в повітря – почнеться процес горіння.

Чому при малих концентраціях метану, не відбувається займання суміші при її підпалюванні? При малих концентраціях метану, згідно з законом дії мас, швидкість реакції буде маленькою і горіння не буде. При деякій концентрації (нижня концентраційна межа займання) процес горіння може початися. При підвищенні концентрації метану швидкість реакції буде збільшуватися, але при подальшому збільшенні концентрації метану процес горіння знову стане неможливим (верхня концентраційна межа займання). Це можна пояснити тим, що при великих концентраціях метану стане маленькою концентрація кисню. Згідно з законом дії мас знову швидкість реакції зменшиться.

В якому випадку відбувається горіння, а в якому вибух? Вибух відбувається при підпалюванні завчасно підготовленої суміші пального (в нашому прикладі метану) і окислювача (в нашому випадку - кисню повітря),

якщо концентрація пального знаходиться між нижньою та верхньою межами займання. Така саме реакція відбувається у вигляді процесу горіння, якщо перемішування двох речовин відбувається поступово. При цьому швидкість горіння буде визначатися швидкістю подачі пального.

2.2.8 Константа хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шательє

Поняття про хімічну рівновагу

Хімічні реакції бувають необоротні й оборотні. **Необоротні** реакції відбуваються доти, доки не витратиться одна з реагуючих речовин, тобто до кінця. **Оборотні** реакції відбуваються не до кінця, при цьому жодна з реагуючих речовин не витрачається повністю. Оборотна реакція може відбуватися як у прямому, так і у зворотному напрямках. Більшість хімічних реакцій належить до оборотних.

Стан системи реагуючих речовин (оборотної реакції), за якого швидкості прямої та зворотної реакцій стають однаковими, називається **хімічною рівновагою**.

В стані хімічної рівноваги кількості вихідних речовин і продуктів реакції не змінюються, оскільки реакція відбувається в обох напрямках з однаковими швидкостями. Ось чому стан хімічної рівноваги має рухомий, динамічний.

В стані хімічної рівноваги енергія Гиббса системи має найменше значення.

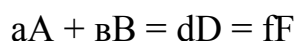
Кількісною характеристикою хімічної рівноваги є її константа.

Отже, в момент встановлення хімічної рівноваги відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин є сталою величиною. Ця величина називається **константою хімічної рівноваги**.

Рівноважні концентрації – це концентрації, що встановлюються в стані хімічної рівноваги.

Константа хімічної рівноваги показує, що за умови рівноваги концентрації всіх речовин пов'язані між собою: в разі зміни концентрації будь-якої з реагуючих речовин змінюються концентрації всіх інших речовин. У результаті встановлюються новий стан рівноваги і нові концентрації, але співвідношення між ними залишаються незмінними, вони відповідають константі рівноваги.

В загальному випадку для реакції:



$$K = \frac{[D]^d \cdot [F]^f}{[A]^a \cdot [B]^b},$$

де [] позначають рівноважну концентрацію

Для будь-якої реакції константу рівноваги можна записати:

$$K = \frac{PC_{i \text{ КІНЦ}}^y}{PC_{i \text{ ПОЧАТ}}^y}$$

де $PC_{i \text{ КІНЦ}}^y$ та $PC_{i \text{ ПОЧАТ}}^y$ – добуток концентрацій кінцевих та початкових речовин в ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам.

Константа хімічної рівноваги визначає глибину перебігу процесу в момент досягнення стану рівноваги. Чим більша величина K , тим повніше взаємодіють речовини. Повнота перебігу процесу залежить від концентрації реагентів. Знаючи величину K , можна обчислити теоретично можливий вихід продуктів реакції. Величина константи хімічної рівноваги залежить від природи реагуючих речовин, температури і не залежить від тиску (в разі не дуже високого його значення), концентрації реагуючих речовин і продуктів реакції та від наявності або відсутності домішок.

За допомогою константи рівноваги можна обчислювати рівноважні концентрації речовин, що беруть участь в реакції.

Термодинаміка дає універсальне співвідношення між стандартною зміною енергії Гіббса і величиною константи хімічної рівноваги:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K.$$

Це співвідношення дає змогу за величиною ΔG^0 обчислити K , рівноважні концентрації вихідних речовин і продуктів реакції, а також дає змогу експериментально визначити ΔG^0 реакцій. Визначивши концентрацію речовин у стані рівноваги, можна обчислити K і, отже, ΔG^0 .

Зміщення рівноваги. Принцип Ле-Шательє. Стан хімічної рівноваги залишається незмінним доти, доки не зазнають змін зовнішні умови (температура, тиск, концентрація). Коли ж змінити ці умови, то рівновага системи порушиться. Це пояснюється тим, що в разі зміни зовнішніх умов швидкості прямої та зворотної реакцій стають різними: швидкість однієї з двох реакцій переважає над іншою, в результаті чого хімічна рівновага порушується.

Вплив зміни зовнішніх умов на стан хімічної рівноваги визначається за правилом, яке дістало назву принципу Ле-Шательє (1884 р.) або принципу рухомої (динамічної) рівноваги:

якщо на систему, що перебуває у стані рівноваги подіяти ззовні, то в системі відбудуватимуться зміни, що послаблюють або знищують цю дію.

Система перейде з одного стану рівноваги в інший, який відповідатиме новим умовам. Це пов'язано з тим, що зовнішня дія різною мірою змінює швидкість двох протилежноспрямованих процесів. Розглянемо вплив різних чинників на стан хімічної рівноваги.

Вплив концентрації на стан рівноваги. Згідно з принципом Ле-Шательє, введення в систему, що перебуває в стані рівноваги, додаткової кількості будь-якої з реагуючих речовин викликає зміщення рівноваги у тому напрям-

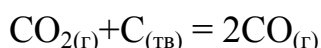
ку, в якому її концентрація зменшується. Ось чому добавляння в систему однієї з вихідних речовин спричиняє зміщення рівноваги вправо, а добавляння продуктів реакції—вліво.

Вплив тиску на стан рівноваги. Для газових систем на стан хімічної рівноваги впливає тиск, оскільки із збільшенням тиску зростає концентрація газових компонентів у даній системі. Реакції, що супроводжуються зменшенням об'єму, легше йдуть за підвищеного тиску. Отже, згідно з принципом ЛеШательє, підвищення тиску зумовлює зміщення хімічної рівноваги в напрямку процесу, який супроводжується зменшенням об'єму, а зниження тиску – викликає зміщення рівноваги у протилежний бік.

Вплив температури на стан рівноваги. Згідно з принципом ЛеШательє, під час нагрівання системи, що перебуває в стані рівноваги, остання зміщується в бік того з двох протилежноспрямованих процесів, який супроводжується поглинанням теплоти. Природно, що зниження температури зумовлює протилежний результат: рівновага зміщується в бік того процесу, який супроводжується виділенням теплоти. Отже, нагрівання сприяє перебігу ендотермічного, а охолодження – екзотермічного процесу.

Напрямок зміщення рівноваги внаслідок зміни температури визначається знаком теплового ефекту, ступінь зміщення рівноваги – абсолютною величиною теплового ефекту. Чим більше ΔH , тим значніший вплив температури, і, навпаки, якщо величина ΔH близька до нуля, то зміна температури практично не впливає на стан рівноваги.

Рівновага в гетерогенних системах. Для гетерогенних реакцій у вираз константи рівноваги, аналогічно до виразу закону дії мас, входять концентрації тільки тих речовин, які перебувають у газовій або рідкій фазі. Тому для реакції



вираз константи хімічної рівноваги запишеться так:

$$K = [\text{CO}]^2 / [\text{CO}_2].$$

Концентрація вуглецю (тверда речовина) не входить до виразу константи хімічної рівноваги тому, що це стала величина.

2.2.9 Фазова рівновага

Фазою називається сукупність всіх однорідних частин системи, що мають однаковий склад і однакові властивості та відділені від інших частин системи поверхнею поділу. Наприклад, якщо у воді розчинити цукор, ми будемо мати однофазну систему, яка представляє собою розчин цукру у воді. Якщо частина цукру не розчиниться у воді, то буде двофазна система, яка складається з двох фаз: розчину цукру у воді та кристалів цукру. Перша система буде гомогенною, друга – гетерогенною. В другій системі між кристалами цукру та молекулами цукру в розчині через деякий час встановиться фа-

зова рівновага: кількість молекул цукру, що переходять в розчин, буде дорівнювати кількості молекул, що осідають на поверхні кристалів цукру.

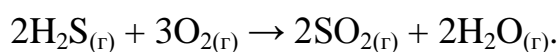
Гетерогенні рівноваги в процесі переходу речовин з однієї фази в іншу, що не супроводжуються зміною хімічного складу речовин, називаються фазовими рівновагами.

Речовини можуть існувати в трьох агрегатних станах: газоподібному, рідкому та твердому. Кожний агрегатний стан однієї речовини складає окрему фазу. Між різними агрегатними станами однієї речовини через деякий час може встановитися рівновага.

Приклади розв'язання типових задач за темою 2.2

Задача 1.

Скласти кінетичне рівняння для гомогенної газофазної реакції



Розв'язання:

Якщо відсутні дані про порядки реакції за відповідними реагентами, то у першому наближенні можна скористатися формулюванням закону діючих мас і вважати, що швидкість реакції пропорційна добутку концентрацій вихідних речовин, піднесених у ступені, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам перед формулами цих речовин у рівнянні реакції. Тоді для заданої реакції кінетичне рівняння має вигляд:

$$v = k \cdot C^2(\text{H}_2\text{S}) \cdot C^3(\text{O}_2)$$

Задача 2.

Як зміниться швидкість реакції $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, якщо тиск в системі збільшити у два рази?

Розв'язання:

Для газів концентрація речовин прямопропорційна до тиску. Згідно з законом діючих мас $V = k \times C(\text{H}_2)^2 \times C(\text{O}_2)$.

Позначимо початкові концентрації водню - a; кисню - b.

$$V_1 = k \times a^2 \times b.$$

Після збільшення тиску в два рази концентрація водню буде - 2a; кисню - 2b.

$$V_2 = k \times (2a)^2 \times (2b) = 8ka^2b. \quad V_2/V_1 = 8ka^2b/ka^2b = 8,$$

Відповідь: швидкість реакції збільшиться в 8 разів.

Задача 3.

Обчислити, у скільки разів збільшиться швидкість реакції, що перебігає у газовій фазі, при підвищенні температури від 20 до 60 градусів за Цельсієм, якщо температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 3.

Розв'язання:

Згідно з правилом Вант-Гоффа $V(T_2)/V(T_1) = \gamma^{\Delta T/10} = 3^{40/10} = 81$.

Відповідь: швидкість реакції збільшиться в 81 раз.

Задача 4.

Як зросте швидкість реакції при підвищенні температури з 400 до 450К, якщо відомо, що енергія активації цієї реакції дорівнює 300 кДж/моль?

Розв'язання:

Запишемо рівняння Арреніуса для двох температур.

$$k_{400} = A \times e^{-E(\text{акт})/(R \cdot 400)}, \quad k_{450} = A \times e^{-E(\text{акт})/(R \cdot 450)},$$

При однакових концентраціях відношення швидкостей реакцій буде дорівнювати відношенню констант швидкості:

$$V_{450}/V_{400} = k_{450} / k_{400} = e^{-E(\text{акт})/R (1/450 - 1/400)}$$

Після логарифмування будемо мати:

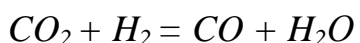
$$\ln(k_{450} / k_{400}) = (-300000/8.314) \cdot (1/450 - 1/400) = 10,02$$

$$k_{450} / k_{400} = 22471$$

Відповідь: швидкість реакції збільшиться в 22471 разів.

Задача 5.

В посуді об'ємом 0,5 л змішали 0,5 моля водню та 1,0 моль вуглекислого газу. Обчислити константу рівноваги реакції:



якщо відомо, що до моменту встановлення рівноваги прореагувало 50% водню.

Розв'язання:

До моменту встановлення рівноваги прореагувало $(0,5 \times 50)/100 = 0,25$ моль водню. Згідно з рівнянням реакції прореагувало вуглекислого газу 0,25 моль і утворилось води та оксиду вуглецю (II) по 0,25 моль.

Рівноважні кількості (CO_2 , H_2 , CO , H_2O) складуть 0,75; 0,25; 0,25; 0,25 моль. Концентрації цих речовин відповідно дорівнюють:

$$(C = n/V): 1,5; 0,5; 0,5; 0,5 \text{ моль/л.}$$

$$K = \frac{[CO] \cdot [H_2O]}{[CO_2] \cdot [H_2]} = \frac{0,5 \cdot 0,5}{1,5 \cdot 0,5} = 0,33$$

Відповідь: константа рівноваги 0,33.

Завдання для самоконтролю за темою 2.2

Питання:

1. Що таке швидкість хімічної реакції?
2. Від яких факторів залежить швидкість реакції?
3. Що таке константа швидкості?
4. Сформулюйте закон діючих мас для швидкості хімічної реакції.
5. Що таке температурний коефіцієнт швидкості хімічної реакції?
6. Який механізм хімічної реакції називають ланцюговим?
7. Що таке інгібітори горіння? Навести приклади.
8. Що таке хімічна рівновага?
9. Запишіть закон діючих мас для реакції синтезу аміаку.
10. Які основні принципи зміщення хімічної рівноваги?

Задачі:

1. Як зміниться швидкість реакції $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, якщо а) концентрацію водню збільшити у два рази, б) концентрацію кисню зменшити у три рази?
2. Як зміниться швидкість реакції $H_2 + Cl_2 = 2HCl$, якщо концентрацію водню збільшити в 3 рази, а концентрацію кисню зменшити у двічі?
3. Як зміниться швидкість реакції, якщо температуру підвищити з 0 до 50 °С? Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 3.
4. При підвищенні температури на 20 К швидкість реакції зростає у 9 разів. Як зміниться швидкість цієї реакції, якщо температуру підвищити на 30 К?
5. Як зміниться швидкість реакції $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$, яка перебігає в замкненому просторі, якщо об'єм системи зменшити в 3 рази, а температуру підвищити на 20 К? Температурний коефіцієнт швидкості дорівнює 2.
6. При підвищенні температури від 300 К до 400 К швидкість реакції зростає в 1000 разів. Визначте енергію активації цієї реакції.
7. Як зросте швидкість реакції при підвищенні температури з 400 до 450 К, якщо відомо, що енергія активації цієї реакції дорівнює 30 кДж/моль?
8. Рівновага в системі $2SO_2 + O_2 = 2SO_3$ досягнута при концентраціях $[SO_2] = 1$ моль/л; $[O_2] = 2$ моль/л; $[SO_3] = 2$ моль/л. Обчисліть константу рівноваги і вихідні концентрації діоксиду сірки та кисню.
9. Реакція перебігає за рівнянням $H_2 + Cl_2 = 2HCl$. Вихідні концентрації H_2 і Cl_2 становлять 2,0 і 1,0 моль/л відповідно. Якою буде концентрація HCl в стані рівноваги, якщо $K = 2$.
10. Константа рівноваги реакції $H_2 + I_{2(g)} = 2HI_{(g)}$ при $T = 800$ К дорівнює 0,16. Обчисліть зміну енергії Гіббсу цієї реакції.

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ ЗА РОЗДІЛОМ 2

Лабораторна робота №1

Тема: Визначення теплових хімічних реакцій

Загальні теоретичні відомості

Розділ хімії, що вивчає теплові ефекти хімічних реакцій, називається *термохімією*. Визначають два види теплових ефектів: а) при постійному тиску $Q_p = -\Delta H$, б) при постійному об'ємі $Q_v = -\Delta U$. Термодинамічна функція H називається *ентальпією*, а функція U – *внутрішньою енергією*. Реакції, що відбуваються з виділенням тепла ($Q > 0$, $\Delta H(\Delta U) < 0$) називаються *екзотермічними*, а з поглинанням тепла ($Q < 0$, $\Delta H(\Delta U) > 0$) – *ендотермічними*.

Зміна ентальпії та внутрішньої енергії пов'язані рівнянням:

$$\Delta H = \Delta U + P \Delta V,$$

де P – тиск, ΔV – зміна об'єму системи.

Основою для термохімічних розрахунків є *закон Гесса*: тепловий ефект хімічної реакції не залежить від шляху її протікання, а залежить тільки від природи та фізичного стану речовин, що приймають участь у реакції.

Для практичних розрахунків застосовують *наслідок з закону Гесса*: тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумою теплот утворення продуктів реакції і сумою теплот утворення початкових речовин.

$$\Delta H_r^\circ = (\sum \nu \Delta H_f^\circ)_{\text{прод}} - (\sum \nu \Delta H_f^\circ)_{\text{почат}},$$

де ΔH_f° – *стандартні теплоти утворення* речовин (подаються у довідниках), індекси (ν) позначають *стандартні умови* ($P=101,3$ кПа, $T=298$ К), ν позначає стехіометричні коефіцієнти.

Стандартною теплою утворення називається тепловий ефект реакції утворення 1 моля речовини з простих речовин за стандартних умов. Теплоти утворення простих речовин прийняті за нуль.

Хімічні рівняння, в яких зазначається тепловий ефект реакції, називаються *термохімічними рівняннями*. В термохімічних рівняннях вказують агрегатний стан речовини (к–кристалічний, р–рідкий, г–газоподібний). Звичайно теплові ефекти реакцій горіння відносять до 1 моля горючої речовини, тому в термохімічних рівняннях можуть бути дрібні коефіцієнти. Теплові ефекти реакцій визначаються в спеціальних приладах, які називаються калориметрами. Кількість тепла, що виділяється або поглинається при проведенні експерименту, обчислюється за формулою:

$$Q = K \cdot \Delta t$$

де K – теплоємність калориметра (сума теплоємностей усіх складових частин калориметра разом з розчином), Δt – зміна температури в ході процесу.

Теплоємність калориметра ще називають *сталю калориметра*. Сталу калориметра визначають в попередньому досліді, проводячи будь-який процес з визначеним тепловим ефектом (її значення надає викладач).

Мета роботи: експериментальне визначення теплоти нейтралізації калориметричним методом.

Прилади та реактиви: спрощений калориметр (склянка, термометр); мірний циліндр місткістю 25 мл (2 шт.); одномолярний розчин NaOH; одномолярний розчин HCl; вода дистильована.

Методика виконання роботи

Дослід проводиться у спрощеному калориметрі. У внутрішню склянку налити 15 мл одномолярного розчину NaOH. Занурити в розчин лугу термометр і заміряти температуру з точністю 0,1 К – початкову температуру (t_1). У невеликий стаканчик налити 15 мл одномолярного розчину HCl і заміряти температуру (t_2). Початкова температура розраховується як середнє арифметичне температур кислот та лугу ($t_{почат} = (t_1 + t_2) / 2$). Обережно вилити розчин соляної кислоти у внутрішню склянку калориметра. Перемішуючи розчин, слідкувати за зміною температури у калориметрі. Найбільше значення температури буде кінцевою температурою досліді ($t_{кін}$).

Обробка експериментальних даних

Записати в лабораторний журнал об'єми та концентрації кислоти та лугу ($V_{к}, C_{к}, V_{л}, C_{л}$), а також початкову ($t_1, t_2, t_{почат}$) та кінцеву температури досліді ($t_{кін}$). Розрахувати зміну температури протягом досліді $\Delta t = t_{кін} - t_{почат}$. Всі експериментальні дані та результати розрахунків вносяться до таблиці.

$K,$ $\frac{кДж}{К}$	$V_{к},$ $л$	$C_{к},$ $\frac{моль}{л}$	$V_{л},$ $л$	$C_{л},$ $\frac{моль}{л}$	$t_1,$ $^{\circ}C$	$t_2,$ $^{\circ}C$	$t_{поч},$ $^{\circ}C$	$t_{кін},$ $^{\circ}C$	$\Delta t,$ $^{\circ}C$	$n,$ $моль$	$\Delta H,$ $\frac{кДж}{моль}$

Розрахувати теплоту реакції нейтралізації (стала калориметра надається викладачем). Для визначення теплового ефекту треба перерахувати кількість теплоти на 1 моль реагентів (кислоти та лугу). Розрахувати кількість кислоти, що прореагувала, за формулою $n = C \cdot V$ (розмірність C – моль/л, V – л). Тоді тепловий ефект реакції нейтралізації буде дорівнювати: $\Delta H = -Q/n$

Експериментально визначену величину треба порівняти з теоретично розрахованою величиною.

Розрахунок теоретичного значення теплоти реакції нейтралізації:

За наслідком з закону Гесса визначають:

$$\Delta H_{r (теор)} = \Delta H_f^{\circ}(H_2O) - \Delta H_f^{\circ}(H^+) - \Delta H_f^{\circ}(OH^-).$$

За довідковими значеннями ентальпії утворення речовин.

$$\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) = -285,8 \text{ кДж/моль}, \quad \Delta H_f^\circ(\text{H}^+) = 0,$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{OH}^-) = -230,0 \text{ кДж/моль}.$$

Відносну похибку (%) розрахувати за формулою

$$\delta = 100 \times (\Delta H_{\text{теор}} - \Delta H_{\text{експ}}) / \Delta H_{\text{теор}}$$

Наприкінці роботи треба зробити висновки, в яких вказати значення експериментально визначеного теплового ефекту та відносну похибку цієї величини.

Питання для домашньої підготовки

1. Теплоти утворення яких речовин дорівнюють нулю?
2. Які реакції називаються екзотермічними, а які - ендотермічними?
3. Що таке внутрішня енергія та ентальпія?
4. Які є види теплових ефектів а) за умовами протікання, б) за знаком теплового ефекту?
5. Запишіть закон Гесса для реакції $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$?
6. Що таке теплота згоряння?
7. Яка кількість тепла виділиться при згорянні 200 г гексану (C_6H_{14})?

Лабораторна робота №2

Тема: Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин

Загальні теоретичні відомості

Швидкість хімічної реакції визначається зміною кількості речовин, які вступають в реакцію або утворюються в результаті реакції, за одиницю часу в одиниці об'єму для гомогенних реакцій або на одиницю поверхні розподілу фаз в гетерогенних реакціях.

$$v_{\text{гом}} = (1/V) \cdot dn / d\tau = dC / d\tau,$$

$$v_{\text{гет}} = (1/S) \cdot dn / d\tau,$$

де n – кількість речовини, C – концентрація речовини, τ – час, V – об'єм, S – площа поверхні розподілу.

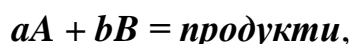
Середня швидкість реакції за проміжок часу $\Delta\tau$ буде:

$$V_{\text{СЕР}} = \Delta C / \Delta\tau$$

Швидкість хімічної реакції залежить від природи взаємодіючих речовин і умов проведення реакції (температури, концентрації, присутності каталізатора). Залежність швидкості реакції від концентрацій реагуючих речовин визначається *законом діючих мас*:

при постійній температурі швидкість простішої реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, взятих у ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам.

Так для реакції:



можна записати:

$$V = k \times C_A^a \times C_B^b,$$

де k – *константа швидкості*, що не залежить від концентрацій реагуючих речовин, але залежить від природи речовин, температури та присутності каталізатора.

При підвищенні температури швидкість більшості реакцій зростає згідно з *правилом Вант-Гоффа*:

при підвищенні температури на кожні 10 К швидкість більшості реакцій зростає в 2-4 рази.

$$V_{T+10} / V_T = \gamma = 2-4,$$

де γ – *температурний коефіцієнт швидкості реакції*.

Якщо температура змінюється не на 10 К, то користуються рівнянням:

$$V_{T_2} / V_{T_1} = \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

Більш точним є *рівняння Арреніуса*:

$$k = A \times e^{-E_{\text{акт}}/(RT)},$$

де k – константа швидкості реакції, A – константа для кожної реакції, e – основа натурального логарифма, $E_{\text{акт}}$ – *енергія активації*, R – газова стала, T – температура.

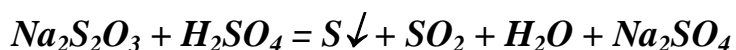
Енергія активації – це надлишкова енергія в порівнянні з середньою, яку повинні мати реагуючі частинки, щоб їхні зіткнення спричинили хімічні взаємодії. Енергія активації залежить від природи реагуючих речовин та присутності *каталізатора*. Каталізатори звичайно зменшують енергію активації, тобто підвищують швидкість реакції. Речовини, які підвищують енергію активації, називаються *інгібіторами*

Мета роботи: дослідження впливу концентрації взаємодіючих речовин на швидкість хімічної реакції.

Прилади та реактиви: пробірки (4 шт.); бюретки (3 шт) або мірний циліндр місткістю 25 мл (3 шт.); розчинтіосульфату натрію; одномолярний розчин H_2SO_4 ; вода дистильована.

Методика виконання роботи

Залежність швидкості реакції від концентрацій реагуючих речовин вивчимо на прикладі гомогенної реакції між розчинами тіосульфату натрію та сірчаної кислоти:



Сірка, яка утворюється при реакції, визиває помутніння розчину, яке легко спостерігати візуально.

Спочатку треба приготувати розчини тіосульфату натрію різних концентрацій. Для цього в чотири пробірки налити послідовно: в першу 1 мл розчину тіосульфату і 3 мл дистильованої води, у другу 2 мл тіосульфату натрію і 2 мл дистильованої води, в третю 3 мл тіосульфату натрію і 1 мл дистильованої води, в четверту 4 мл тіосульфату натрію. Виміри об'ємів води і тіосульфату натрію здійснювати за допомогою бюретки.

Вимірити мірним циліндром 3 мл сірчаної кислоти і прилити кислоту по черзі в чотири пробірки з розчином тіосульфату натрію. Для перемішування реагуючих розчинів пробірки закрити пробкою і декілька разів перевернути. Визначити час з моменту зливання до моменту початку помутніння.

Обробка експериментальних даних

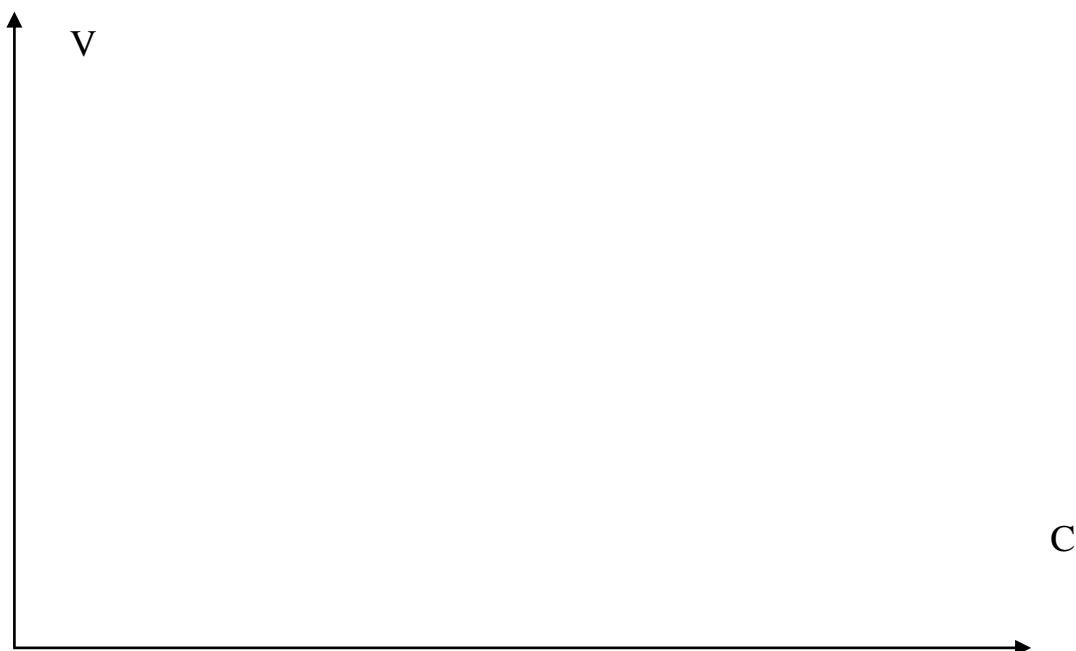
Результати спостережень записати в таблицю:

Номер пробірки	V, мл Na ₂ S ₂ O ₃	V, мл H ₂ O	V, мл суміші	Відносна конц. Na ₂ S ₂ O ₃	V, мл H ₂ SO ₄	Час появи муті τ, с	Відн. швидк. 1/τ, с ⁻¹
1	1	3	4	1	3		
2	2	2	4	2	3		
3	3	1	4	3	3		
4	4	0	4	4	3		

Розрахунок швидкості реакції

Розрахувати швидкість реакції в умовних одиницях ($V=1/\tau$). Побудувати графік залежності швидкості реакції від концентрації тіосульфату натрію, відкладаючи на осі абсцис концентрацію, а на осі ординат – швидкість реакції в умовних одиницях.

Зробити висновок про залежність швидкості реакції від концентрації тіосульфату натрію.



Питання для домашньої підготовки

1. Що таке: а) швидкість реакцій; б) середня швидкість реакції?
2. Від яких факторів залежить швидкість реакції?
3. Запишіть закон діючих мас для реакцій:
а) $2NO + O_2 = 2NO_2$, б) $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$.
4. Що таке константа швидкості реакції? Від яких факторів вона залежить?
5. Сформулюйте правило Вант-Гоффа.
6. Як зміниться швидкість хімічної реакції, якщо температуру підвищити на 30 °С? Температурний коефіцієнт швидкості реакції дорівнює 4.

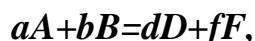
Лабораторна робота №3

Тема: Хімічна рівновага

Загальні теоретичні відомості

Хімічна рівновага – це стан системи, при якому швидкості прямої та зворотної реакції є рівні між собою. При цьому концентрації реагуючих речовин не змінюються і їх називають **рівноважними концентраціями**. У стані рівноваги відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції до добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин в ступенях, що дорівнюють стехіометричним коефіцієнтам, є величиною сталою, яка називається **константою рівноваги**.

Для реакції:



константа рівноваги запишеться:

$$K = \frac{[D]^d \cdot [F]^f}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

де [] позначають рівноважну концентрацію.

Зміщення рівноваги описується **принципом Ле-Шательє**:

якщо умови, за яких система знаходиться в рівновазі, змінити, рівновага зміщується в напрямку процесів, які протидіють цій зміні.

Константа рівноваги пов'язана зі зміною енергії Гіббса (ΔG°) хімічної реакції:

$$\ln K = -\Delta G^\circ / RT.$$

Метароботи: дослідження впливу концентрації взаємодіючих речовин на стан хімічної рівноваги.

Прилади та реактиви: склянка; пробірки (4 шт.); бюретки (3 шт) або мірний циліндр місткістю 25 мл (3 шт.); 10 мл розбавленого розчину хлориду заліза (III) (FeCl_3); 10 мл розчину роданіду калію (KSCN); концентрований розчин FeCl_3 ; кристалічний роданід калію; кристалічний хлорид калію; вода дистильована.

Методика виконання роботи

Змішати в склянці 10 мл розбавленого розчину хлориду заліза (III) (FeCl_3) і 10 мл розчину роданіду калію (KSCN). Розлити приготовлений розчин в чотири пробірки, одну з яких залишити як контрольну. В першу пробірку додати 1 мл концентрованого розчину FeCl_3 , в другу – невелику кількість кристалічного роданіду калію, в третю – кристалічний хлорид калію. Розчини в усіх пробірках перемішати.

Визначити і пояснити зміну інтенсивності забарвлення розчину, порівнюючи його з розчином у контрольній пробірці. Записати рівняння реакції між FeCl_3 і KSCN . Записати вираз для константи рівноваги цієї реакції. Зробити висновок щодо напрямку зміщення рівноваги при додаванні: FeCl_3 , KSCN і KCl . Пояснити зміни, що спостерігаються, керуючись принципом Ле-Шательє.

Питання для домашньої підготовки

1. Який стан називається станом хімічної рівноваги?
2. Як записується константа рівноваги?
3. Зі зміною якої термодинамічної функції пов'язана константа рівноваги?
4. Які фактори впливають на: а) положення рівноваги, б) величину константи рівноваги?
5. Записати вираз для констант рівноваги реакцій:
 - а) $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$, б) $\text{Fe}_3\text{O}_{4(\text{тв})} + 4\text{CO} = 3\text{Fe}_{(\text{р})} + 4\text{CO}_2$.
6. В якому напрямку зміститься рівновага реакцій:
 - а) $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$; $\Delta H_{\text{r}}^0 = -193$ кДж.
 - б) $\text{N}_2\text{O}_4 = 2\text{NO}_2$; $\Delta H_{\text{r}}^0 = 54$ кДж
при зниженні температури? При зниженні тиску?

РОЗДІЛ 3 РОЗЧИНИ. КОЛОЇДНІ СИСТЕМИ.

Тема 3.1 Розчини

3.1.1 Типи розчинів

Вивчення розчинів стало необхідним вже з перших кроків теоретичної хімії. Адже хімік і агроном, біолог і інженер повсякденно стикаються з різними розчинами. Процеси засвоєння їжі живими організмами пов'язані з переведенням поживних речовин у розчин. Розчини використовуються майже в усіх виробництвах. Розчинами є всі найважливіші фізіологічні рідини (кров, лімфа тощо).

Розчинами називаються гомогенні термодинамічно стійкі системи змінного складу з двох і більшого числа компонентів.

Розчини бувають *газоподібними, рідкими і твердими*.

Найбільше практичне значення мають рідкі розчини, оскільки в них відбувається більшість реакцій.

Розчин складається з розчинених речовин і розчинника, тобто середовища, в якому ці речовини рівномірно розподілені у вигляді молекул або йонів. Компонент, агрегатний стан якого не змінюється під час утворення розчину, прийнято вважати **розчинником**. Якщо ж розчин утворюється внаслідок змішування газу з газом, рідини з рідиною, твердої речовини з твердою, розчинником вважають компонент, кількість якого переважає.

Процес утворення розчину є проміжним між хімічним і фізичним процесами. Склад розчинів у деякому інтервалі концентрацій, температур і тиску може змінюватись безперервно. Оскільки розчини не мають сталого складу і до них не можна застосувати закони стехіометрії, розчини наближаються до механічних сумішей. Однорідність, значні об'ємні й енергетичні ефекти, що супроводжують процес розчинення багатьох речовин, наближають розчини до хімічних сполук.

Перші праці з вивчення властивостей розчинів належать М. В. Ломоносову. Процес переходу речовини, яку розчиняють, у товщу розчинника називається **розчиненням**. Розчинення відбувається згідно з законами дифузії. Цей процес не є результатом простого механічного змішування. Розчинення речовин супроводжується виділенням або поглинанням теплоти та зміною об'єму. Ці явища, а також деякі інші вказують на хімічну взаємодію розчиненої речовини з розчинником. Це було встановлено у 80-х роках минулого століття Д.І. Менделєєвим, який розробив відому гідратну теорію, згідно з якою під час утворення розчинів відбуваються не тільки фізичні, а й хімічні процеси.

У процесі розчинення частинки речовини, що розчиняються, утворюють з молекулами розчинника відносно нестійкі сполуки, які часто мають змінний склад і називаються сольватами (якщо розчинником є вода – гідратами).

Під час розчинення речовини відбуваються такі процеси: зв'язок між частинками (молекулами, атомами, іонами) у речовині, яка розчиняється, та у розчиннику руйнується, що супроводжується поглинанням теплоти; одночасно утворюються сольвати, внаслідок чого виділяється теплота; далі відбувається розподіл сольватованих частинок речовини, яка розчиняється, в розчиннику, що супроводжується поглинанням теплоти. Загальний тепловий ефект процесу розчинення буде позитивним або негативним, залежно від того, що переважатиме: тепловий ефект сольватації частинок чи сума теплових ефектів дифузії і руйнування зв'язків між частинками речовини, яка розчиняється.

3.1.2 Способи вираження складу розчинів

Одним з основних параметрів розчину є його **склад**. Склад розчину можна кількісно виразити кількома способами. Згідно з рекомендацією ІЮПАК,

Концентрацією розчиненої речовини (не розчину!) називається відношення кількості або маси розчиненої речовини до об'єму розчину.

Концентрацію виражають у молях на літр або у грамах на літр.

Концентрація – це відношення неоднотипних величин. Відношення однотипних величин, наприклад, відношення маси розчиненої речовини до маси розчину, називається часткою.

Отже, склад розчину можна виразити як концентрацією, так і часткою розчиненої речовини.

Масова частка – це відношення маси розчиненої речовини (m_1) до маси розчину ($\sum m_i$):

$$\omega_1 = \frac{m_1}{\sum m_i}.$$

Масову частку виражають у частках одиниці або у відсотках (0,5 або 50 %) і позначають літерою ω - омега.

Мольна частка (N_1) – це відношення кількості розчиненої речовини (n_1) до суми кількостей всіх речовин у розчині ($\sum n_i$).

$$N_1 = \frac{n_1}{\sum n_i}.$$

Молярна концентрація (C) – це відношення кількості розчиненої речовини (n_1) до об'єму розчину (V). Молярність виражають у молях на літр (скорочено М).

$$C_1 = \frac{n_1}{V}.$$

Молярна концентрація еквівалента ($C_{екв}$) – це відношення кількості молей еквівалента розчиненої речовини ($n_{екв}$) до об'єму розчину.

$$C_1(екв) = \frac{n_1(екв)}{V}$$

Моляльність (C_m) – число молей розчиненої речовини (n_1), що міститься в 1000 г розчинника.

$$C_m(1) = \frac{n_1}{m(\text{розчинника})}$$

Розчинність речовин часто виражають масою речовини, що міститься в 100 масових частках розчинника. Наприклад, розчинність хлориду натрію за температури 18 °С дорівнює 35,86 г у 100 г води.

Якщо реакції відбуваються між розчинами речовин, їх склад зручно виражати через молярну концентрацію еквівалента. У цьому разі легко обчислити, в яких об'ємних відношеннях слід змішати розчини, щоб розчинені речовини прореагували без залишку.

Основна перевага цих розчинів полягає в тому, що розчини однакової концентрації реагують між собою в однакових об'ємних співвідношеннях. Так, для нейтралізації 1 л розчину хлоридної кислоти з концентрацією 1 мольеквівалентів на літр потрібно точно 1 л розчину гідроксиду натрію такої самої концентрації, оскільки кожен із цих розчинів містить по одному еквіваленту речовини в 1 л.

Зрозуміло, що чим концентрованіший розчин ми маємо, тим у меншому об'ємі його міститиметься така сама кількість розчиненої речовини, як і в певному об'ємі більш розбавленого розчину. Отже, між об'ємом розчину і його молярною концентрацією еквівалента існує обернено пропорційна залежність:

$$V_1/V_2 = C_{ек2}/C_{ек1}, \quad \text{або} \quad V_1 \cdot C_{ек1} = V_2 \cdot C_{ек2}$$

3.1.3 Розчини електролітів та неелектролітів

Розчини деяких речовин проводять електричний струм, інші - не проводять. Цей факт пояснила теорія електrolітичної дисоціації. Згідно з цією теорією деякі речовини розкладаються в розчині на йони, вони називаються **електролітами**; інші не розкладаються, вони називаються **неелектролітами**. Процес розпаду речовин на йони називається **електролітичною дисоціацією**. Позитивно заряджені йони називаються **катионами**, негативно заряджені – **аніонами**.

Висновку про виникнення іонів у водних розчинах електролітів ще на початку XIX ст. дійшли литовський хімік Х. Гротгус та в 1880 р. М. М. Каяндер, викладач Київського університету. Остаточно теорію електrolітичної дисоціації розробили шведський фізикохімік **С. Арреніуса** німецький вчений **В. Оствальд** (1887—1888 рр.). В основу цієї теорії було покладено припу-

щення, що молекули електролітів дисоціюють, тобто розпадаються на іони – позитивно і негативно заряджені частинки.

Багато доповнень і змін до початкового варіанту теорії С. Арреніуса вніс Д.І. Менделєєв, створивши хімічну теорію розчинів, основна ідея якої полягала в тому, що під час розчинення відбувається хімічна взаємодія між розчинюваною речовиною і розчинником. Велика заслуга у розвитку теорії електролітичної дисоціації належить одному з організаторів Академії наук України В.О. Кістяківському та відомому російському вченому І.О. Каблукову, які вперше пояснили механізм дисоціації електролітів у розчині, застосувавши хімічну теорію розчинів.

Вивчення поведінки електролітів у водних розчинах дало змогу зробити висновок, що до розчинення речовини іони її молекул не виявляють своїх індивідуальних властивостей, а виявляють їх лише після розчинення речовини. Причину такої поведінки іонів речовини можна пояснити впливом на них молекул води. Молекули води полярні. Кожен іон електроліту притягує до себе дипольні молекули води тим боком, який має заряд протилежного знака. Молекули води оточують кожен іон електроліту, що призводить до їх взаємного віддалення: зв'язок між ними при цьому настільки послаблюється, що вони починають вести себе як самостійні частинки. Отже, електролітична дисоціація – це розщеплення молекул електроліту на іони під впливом молекул полярного розчинника. Внаслідок дисоціації утворюються власне не іони, а комплекси іонів з молекулами розчинника (гідрати іонів). Одночасно з іонізацією йде процес молярізації: тобто процес дисоціації є *оборотним*.

3.1.4 Сила електролітів. Константа та ступінь дисоціації

Електроліти різною мірою дисоціюють на іони. Кількісною характеристикою повноти перебігу електролітичної дисоціації є **ступінь дисоціації (α)**, яка дорівнює відношенню числа молекул електроліту, що розщепились у розчині на іони, до загального числа молекул у розчині. Ступінь дисоціації виражається дробовим числом або у відсотках і змінюється від 0 до 1 (0 ... 100 %). Величина ступеня дисоціації залежить від природи розчиненої речовини, розчинника, в якому розчинено електроліт, від температури та концентрації розчину.

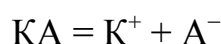
За величиною ступеня дисоціації електроліти поділяють на **сильні** та **слабкі**. Сильними є електроліти, ступінь дисоціації яких у 0,1 М водному розчині перевищує 30%, слабкими – ступінь дисоціації яких у 0,1 М водному розчині менший за 3%. До сильних електролітів належать майже всі солі, луги, деякі кислоти (HCl, HClO₄, HNO₃, HSO₄ тощо), до слабких – більшість основ, амфотерні гідроксиди, деякі кислоти (H₂S, H₃BO₃, HCN, H₂SiO₃, H₂CO₃, HNO₂, H₂SO₃, тощо).

З розбавленням розчинів електролітів ступінь їх дисоціації зростає. Розчини сильних електролітів з малою концентрацією майже повністю дисоціюють, тобто α практично стає таким, що дорівнює 1. Досі ми розглядали дисоціацію тільки електролітів у водних розчинах. Проте, крім води, є й інші роз-

чинники, наприклад, форміатна кислота, спирт, ацетон, в яких електроліти також дисоціюють, хоч і значно меншою мірою. Такі розчинники називаються іонізуючими. Молекули їх, як і молекули води, полярні. Іонізуюча здатність різних розчинників підтверджується їхніми відносними діелектричними проникностями. Діелектричною проникністю називається величина, що показує, у скільки разів сила взаємодії між двома зарядами у даному середовищі менша порівняно з силою їх взаємодії у вакуумі. Діелектрична проникність розчинника тісно пов'язана з полярністю його.

Молекули електролітів у неполярних і малополярних розчинниках (бензол, етер) не дисоціюють на іони.

Більш зручною характеристикою сили електроліта є константа дисоціації. Для електроліту КА, який дисоціює згідно з рівнянням:



константа дисоціації запишеться:

$$K = \frac{[K^+] \times [A^-]}{[KA]} .$$

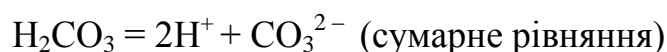
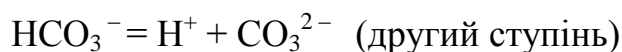
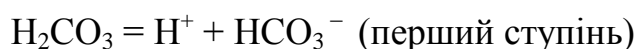
Константа і ступінь дисоціації пов'язані рівнянням Освальда:

$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha} ,$$

де C – загальна концентрація електроліту.

Константа дисоціації залежить від природи електроліту, температури, розчинника, але не залежить від концентрації електроліту. Ступінь дисоціації залежить від усіх відзначених факторів.

Багатоосновні кислоти та багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто. Наприклад:



Кожному ступеню процесу дисоціації відповідає власне значення константи дисоціації.

3.1.5 Закони Рауля

Властивості розчину завжди відрізняються від властивостей кожного з його компонентів. Ця зміна властивостей зумовлена, з одного боку, характером взаємодії між компонентами, а з другого – зменшенням концентрації молекул кожної з речовин під час розподілу в ній молекул іншої речовини.

Вплив цих чинників зростає із збільшенням концентрації розчину. Врахувати їх кількісно дуже важко. Тому цікавішими для вивчення є розбавлені розчини, під час утворення яких $\Delta H = 0$ і $\Delta V = 0$. В таких розчинах частинки розчиненої речовини перебувають на великій відстані одна від одної, і їхнім взаємним впливом можна знехтувати.

Розбавлені розчини наближаються до ідеальних, їхні властивості описуються простішими рівняннями, ніж властивості концентрованих розчинів.

Розглянемо деякі властивості розбавлених розчинів: тиск пари над розчинами, температури замерзання і кипіння розчинів та осмотичний тиск у розчині.

Тиск пари над розчином. Внаслідок випаровування над рідиною утворюється пара, тиск якої можна виміряти за допомогою манометра. Одночасно з ендотермічним процесом випаровування відбувається зворотний екзотермічний процес конденсації. За певних умов між цими процесами встановлюється рівновага. Рівноважний стан системи рідина – пара за певної температури характеризується тиском насиченої пари.

Під час розчинення в рідині будь-якої нелеткої речовини тиск насиченої пари над цією рідиною знижується. Це можна пояснити тим, що концентрація розчинника в разі утворення розчину зменшується, внаслідок чого рівновага системи рідина – пара порушується. Згідно з принципом Ле-Шательє, починається процес, спрямований на зменшення зовнішнього впливу (введення нелеткої речовини), тобто відбувається процес конденсації, а це й призводить до зниження тиску пари. Отже, тиск пари розчинника над розчином p_1 менший, ніж над чистим розчинником p_0 .

Зниження тиску пари над розчином буде тим більшим, чим більше в розчин внесено нелеткої речовини. Залежність зниження тиску пари нелетких розчинів над розчинами від їхніх концентрацій вивчав французький фізик Ф. Рауль (1887 р.). Він відкрив закон, який часто називають **законом Рауля**:

відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини.

Позначивши мольну частку розчинника N_1 , а мольну частку розчиненої речовини N_2 , закон Рауля можна виразити рівняннями

$$(p_0 - p_1) / p_0 = N_2,$$

Другий варіант формулювання закону Рауля:

тиск насиченої пари над розчином дорівнює добутку його тиску над чистим розчинником на мольну частку розчинника.

$$p_1 = p_0 N_1$$

Температури замерзання і кипіння розчинів. Температури замерзання і кипіння розчинів залежать від тиску насиченої пари розчинника над розчином нелеткої речовини.

Температурою замерзання рідини є температура, за якої тиск насиченої пари цієї рідини над її рідкою фазою стає таким, що дорівнює тиску пари

над її твердою фазою. **Температура кипіння** рідини - це температура, за якої тиск її насиченої пари стає таким, що дорівнює зовнішньому тиску. Наприклад, вода за нормального атмосферного тиску (101,3 кПа) замерзає при 0 °С і кипить при +100 °С. Якщо тиск пари розчинника внаслідок розчинення в ньому речовини знизився, то для досягнення початкового тиску треба підвищити температуру. Отже, температура кипіння розчину є вищою, ніж температура кипіння розчинника. Температура замерзання розчину відповідає моменту виділення з нього першого кристалу твердої фази (розчинника). Залежність підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчину подано на діаграмі стану (рис.15).

З діаграми видно, що для визначення температури замерзання розчину слід продовжити криву ВВ₁, що відображає зміну пружності пари над розчином, порівняно з пружністю пари над водою (крива АА₁). до перетину з кривою пружності пари над льодом АС. Отже, температура замерзання розчину нижча, ніж температура замерзання води (Т_з < Т₀).

Досліджуючи температури кипіння та температури замерзання розбавлених розчинів залежно від їхньої концентрації, Ф. Рауль виявив, що еквімолярні кількості різних неелектролітів, розчинених в одній і тій самій кількості даного розчинника, знижують температуру замерзання і підвищують температуру кипіння розчинів на одне й те саме число градусів. Свої висновки він сформулював у вигляді закону:

Підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчину прямо пропорційні молярності розчину

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot m,$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot m$$

де m – молярність розчину, E і K – відповідно ебуліоскопічна і криоскопічна сталі, що не залежать від природи розчиненої речовини, а залежать тільки від природи розчинника.

В зимовий час запаси води, що зберігають для пожежогасіння, можуть замерзнути. Для того, щоб цього не сталося, в воду додають **антифризи** – речовини які знижують температуру замерзання розчину (солі, етиленгліколь, фосфорну кислоту). Температуру замерзання можна розрахувати за приведеними вище формулами.

Осмотичний тиск у розчині. Якщо в колбу з водою ввести розчинену речовину, то молекули цієї речовини будуть спричиняти тиск на стінку кол-

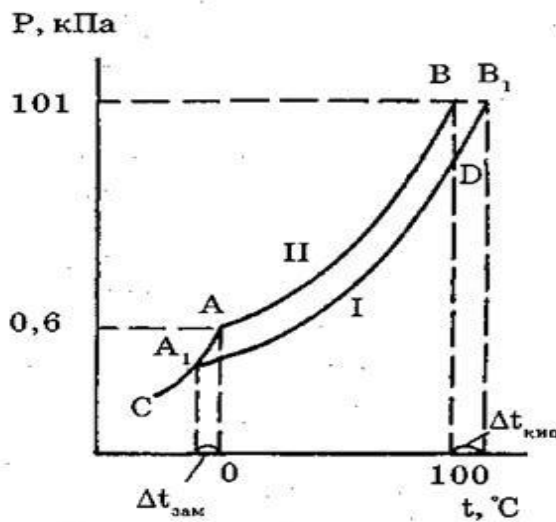


Рисунок 15– Зміна пружності водяної пари: 1 – розчин, 2 – вода

би. Цей тиск можна виявляти за допомогою напівпроникних перетінок. Напівпроникні перетинки мають здатність пропускати тільки молекули розчинника і затримувати молекули розчиненої речовини. Напівпроникними перетинками можуть бути плівки рослинного і тваринного походження, штучні полімерні плівки. Таку перетинку можна виготовити з неглазурованої глини, розміри пор якої зменшені у зв'язку з наявністю осаду погано розчинної солі $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Явище проникнення молекул розчинника в розчин крізь напівпроникну перетинку називається **осмосом**.

На рис.16. подано схему найпростішого осмометра — приладу, за допомогою якого можна спостерігати явище осмосу.

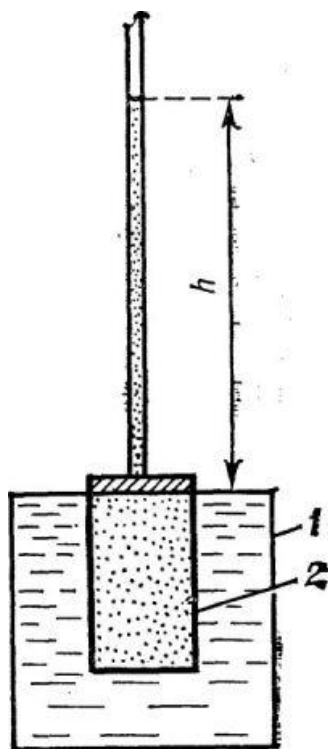


Рисунок 16—Прилад для спостереження явища осмосу

Вант-Гофф. Він встановив, що осмотичний тиск не залежить від природи компонентів, що містяться в розчині, і збільшується пропорційно до концентрації розчиненої речовини c і абсолютної температури T . Коефіцієнт пропорційності R — це універсальна газова стала, отже,

$$P_{осм} = cRT,$$

де $P_{осм}$ — осмотичний тиск розчину, Па;

c — молярна концентрація розчину, моль/м³;

R — універсальна газова стала, що дорівнює 8,314 Дж/(моль • К);

T — абсолютна температура, К.

Це рівняння виражає **закон осмотичного тиску Вант-Гоффа**:

У посудину 1 з чистим розчинником занурюють скляну посудину 2 з розчином цукру. Дном посудини 2 служить напівпроникна перетинка. Система, що утворилась, нерівноважна, оскільки в розчиннику $N_1 = 1$, а в розчині $N_1 < 1$. Внаслідок цього в ній починається самочинний процес вирівнювання концентрацій. Молекули розчинника переходять у посудину 2 з розчином цукру. Внаслідок осмосу об'єм рідини у посудині 2 збільшується, і розчин почне підійматися. Щоб припинити осмос, потрібно ззовні до розчину прикласти тиск. Цей тиск викликає зворотній процес — вихід молекул розчинника з розчину. Тиск, який слід прикласти до розчину, щоб осмос припинився, називається **осмотичним тиском**.

Явище осмосу й осмотичний тиск досліджував голандський вчений Я.Г.

осмотичний тиск розчину прямо пропорційний до його концентрації та температури.

Молярність розчину c – це відношення числа молів розчиненої речовини ν до об'єму розчину V : $c = \nu/V$.

Число молів розчиненої речовини ν дорівнює масі цієї речовини m , поділеній на її молярну масу M . Підставивши значення $c = m/(MV)$ у рівняння Вант-Гоффа, знайдемо:

$$P_{осм} = (m/M)RT$$

Оскільки наведене рівняння за формою збігається з рівнянням стану ідеального газу, це привело Я.Г. Вант-Гоффа до такого висновку: осмотичний тиск розчину дорівнює такому газовому тиску, який мала б розчинена речовина в тому разі, коли б була переведена в газовий стан і займала такий самий об'єм, як розчин. Вимірявши осмотичний тиск розчину за кількістю m речовини, що міститься в l л розчину за певної температури T , можна обчислити молярну масу (і відносну молекулярну масу) розчиненої речовини.

Осмоз відіграє велику роль у житті рослин і тварин. Саме завдяки осмотичному тиску вода підіймається по капілярах у стеблах рослин на значну висоту. Це підтверджується таким дослідом. Якщо зрізану рослину, що почала в'янути, помістити у воду, то розпочнеться осмос, оболонки рослинних клітин напружаться, і рослина набуде попереднього вигляду. Причиною того, що на солонцюватих ґрунтах не всі рослини можуть проростати, є явище оберненого осмосу, тобто виведення води з рослин у ґрунт.

У техніці використовують обернений осмос для очищення стічних вод, опріснення морської води тощо.

Закони Рауля справедливі для електролітів в декілька зміненому вигляді

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{i n}{\sum n_i},$$

$$\Delta T_{кип} = i E m,$$

$$\Delta T_{зам} = i K m,$$

$$\pi = i C R T.$$

де i – ізотичний коефіцієнт.

Ізотонічний коефіцієнт враховує той факт, що в розчині електроліту кількість часток (іонів та молекул) більше ніж у випадку з речовиною, що недисоціює (тільки молекули).

Його можна розрахувати, якщо відома ступінь дисоціації (α) і кількість часток на які розпадається електроліт(n):

$$i = 1 + \alpha(n-1)$$

3.1.6 Вода як розчинник, її значення в пожежогасінні

Вода – найпоширеніша на Землі речовина. Вона вкриває майже 3/4 поверхні земної кулі. Вода має дуже велике значення у житті всього живого на нашій планеті. Так, згідно з сучасними уявленнями, виникнення живої матерії пов'язують з морем. Життєдіяльність будь-якого організму забезпечують хімічні і біохімічні процеси, які відбуваються у водному середовищі. Не випадково воду поряд з повітрям у стародавні часи вважали одним із першоелементів світу.

Вода в природі існує **в трьох агрегатних станах**: газоподібному (пара), рідкому і кристалічному (лід). Природна вода завжди містить різні домішки, здебільшого це розчинені у воді солі, гази, інколи кислоти; часто у воді є речовини, які в ній не розчиняються, а перебувають у вигляді суспензії. Для очищення води від твердих диспергованих речовин її фільтрують крізь пористі речовини (вугілля, випалена глина), фільтри-преси, суміш піску з гравієм. Нині очищають не тільки питну, а й стічні води, особливо води теплоелектростанцій, хімічних підприємств. Адже проблема охорони довкілля набуває все більшої актуальності, а одним з головних завдань людства є збереження чистоти водних ресурсів.

Для очищення води від розчинених у ній речовин застосовують **адсорбцію** – поглинання поверхнею адсорбента розчинених речовин. Адсорбцією можна очистити воду від органічних домішок (токсичних речовин, різних барвників тощо). Найефективнішими методами очищення води від розчинених у ній речовин є перегонка (дистиляція) та іонний обмін. Перегнана вода називається дистильованою.

Чиста вода – це безбарвна прозора рідина, густина якої за температури 4 °С максимальна і дорівнює 1,00 г/см³. Із зниженням температури густина води зменшується, тому лід плаває на поверхні води. Точка замерзання води за тиску 101 кПа (1 атм.) становить 0°С, точка кипіння +100 °С. Вода має аномально високу теплоємність: 4,17 Дж/(г·К); теплота танення льоду за температури 0°С дорівнює 333,98 Дж/г, теплота випаровування за температури 100°С – 2253 Дж/г. Високі теплоємність і теплота випаровування роблять воду такою речовиною, що найбільш доцільно використовувати у пожежогасінні (найбільший охолоджуючий ефект).

Завдяки аномально високим теплоті танення льоду, теплоті випаровування і теплоємності води вона є регулятором температури на Землі.

Молекули води мають кутову будову. Атоми, що входять до складу молекули, розміщені у формі рівнобедреного трикутника, в основі якого розміщені два протони, а у вершині – ядро атома кисню.

Атом кисню у молекулі води перебуває в стані sp³-гібридизації, саме тому валентний кут Н–О–Н у молекулі H₂O (104,5°) близький до тетраедричного (109,5°). У молекулі води тільки чотири (дві пари електронів) із восьми електронів, що займають гібридизовані sp³-орбіталі атома кисню, утворюють зв'язки О–Н, а дві інші пари електронів залишаються неподіленими. Во-

ни зміщені відносно ядра атома кисню й утворюють два негативно заряджені полюси. Електрони, що утворюють зв'язки O–H, зміщені до атома кисню, тому атоми гідрогену набувають ефективних позитивних зарядів. Отже, молекули води характеризуються полярністю. Довжина зв'язків O–H становить 0,1 нм, відстань між ядрами атомів гідрогену дорівнює 0,15 нм.

Експериментальним визначенням молекулярної маси водяної пари за різних температур встановлено, що навіть близько температури кипіння молекулярна маса водяної пари більша ніж 18. Це свідчить про здатність молекул води до полімеризації або асоціації. Саме цим можна пояснити високі температури кипіння та велику густину води. Утворенням найщільніших асоціатів води за температури 4°C пояснюється її найбільша густина за цієї температури. Під час нагрівання асоціати починають розщеплюватись, тому за температури, вищої за 4°C, густина води зменшується. У разі зниження температури від 4°C утворюються пухкіші, хоч і складніші, асоціати, і густина води також зменшується.

Молекули H₂O в кристалічних ґратках льоду сполучені між собою водневими зв'язками. Кристалічна структура льоду далека від щільної упаковки; густина льоду становить 0,9 г/см³. Рентгеноструктурним аналізом води встановлено, що у рідкій воді залишаються фрагменти структури льоду. Саме наявністю елементів кристалічних ґраток, а також значним дипольним моментом молекул води зумовлене дуже велике значення відносної діелектричної проникності води ϵ : за температури 25 °C вона дорівнює 79,5. Завдяки цьому всі іонні сполуки дисоціюють у водних розчинах; взаємодія між зарядженими частинками у водному середовищі приблизно у 80 разів слабкіша, ніж у вакуумі.

Вода – найбільш поширений засіб пожежогасіння. Вона може застосовуватися самостійно (компактна струя або дрібнорозпилена), а також в суміші з різними речовинами. Найбільш старими засобами пожежогасіння на основі води є водні розчини солей. Розчинені у воді солі можуть значно підвищувати вогнегасну ефективність води. Одним з важливіших ефектів підвищення пожежогасної дії води є інгібіруючий ефект: під час випаровування води з крапель, які проходять крізь полум'я, утворюються дрібні кристали солей, які інгібірують процес горіння. Такий ефект виявляють розчини таких солей: Na₂CO₃, NaHCO₃, K₂CO₃, KHCO₃, Na₂HPO₄, NaH₂PO₄, K₂SO₄, KCl, NaCl, (NH₄)₂SO₄, CaCl₂, MgCl₂ та інші. Для зниження поверхневого натягнення води (підвищення змочувальної дії) використовуються невеликі добавки до води поверхнево активних речовин (ПАР). Використовуються також добавки, які підвищують в'язкість води (знижують швидкість стікання води з вертикальних поверхонь): Na–карбометілцеллюлоза, деякі водорозчинні полімери, Na₂SiO₃. Одним з ефектів дії розчинів солей під час гасіння твердих матеріалів є утворення на поверхні таких матеріалів плівки, яка ізолює поверхню від дії повітря. Такий ефект виявляють більшість солей, які утворюють кристалогідрати.

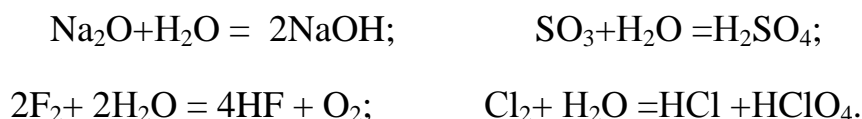
Крім того у випадку тривалого збереження пожежних запасів води до неї додають антикорозійні добавки (Na₂SiO₃, NaNO₂, Ca(OH)₂), консерванти ті

інші. В останній час запропоновано ще ряд засобів пожежогасіння на основі води: суспензії, емульсії, гелі.

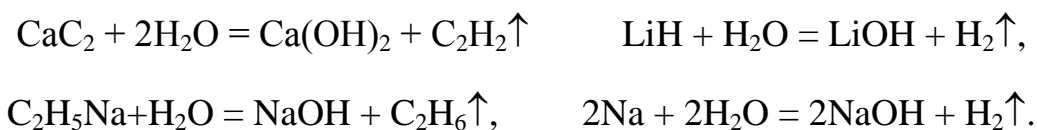
Водні розчини деяких солей (Na_2SiO_3 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , солей алюмінію, сполуки стибію) використовуються в якості захисних сумішей для обробки деревини або як наповнювачі до пластмас (антипірени).

З хімічної точки зору вода є дуже стійкою сполукою. Водяна пара починає розкладатись на водень і кисень за температури, вищої від $1000\text{ }^\circ\text{C}$; цей процес (термічна дисоціація) відбувається із поглинанням великої кількості теплоти. Навіть за температури $2000\text{ }^\circ\text{C}$ ступінь термічної дисоціації води становить лише 2 %.

Водночас вода досить хімічно активна. Вона реагує з активними металами, з оксидами багатьох металів і неметалів з утворенням основ і кислот, з деякими активними неметалами з утворенням оксигеновмісних і безоксигенних кислот:



При виборі засобів пожежогасіння треба брати до уваги хімічні властивості води. Вона з деякими речовинами реагує бурхливо, що може привести до підсилення пожежі або вибуху газів, що утворюються:



Під час взаємодії деяких кислот, основ, солей з водою можуть утворюватися кристалогідрати ($\text{KOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ тощо).

Вода, що входить до складу різних сполук, має різну природу. Розрізняють конституційну, кристалізаційну та гігроскопічну воду.

Конституційна вода входить до складу речовин, які в разі зневоднення змінюють свою хімічну природу. Так, у разі зневоднення $\text{Ca}(\text{OH})_2$ утворюється нова речовина – оксид кальцію.

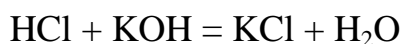
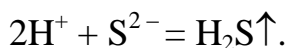
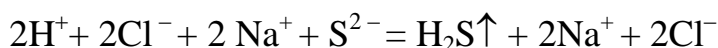
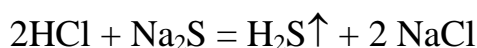
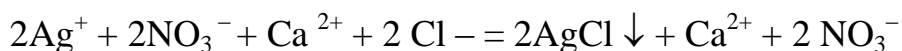
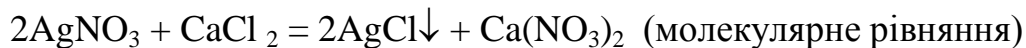
Внаслідок відщеплення кристалізаційної води хімічна природа сполуки не змінюється, а лише дещо змінюються хімічні властивості останньої. Так, у разі відщеплення води від кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ змінюється його забарвлення, але сіль залишається сіллю.

Гігроскопічна вода хімічно не зв'язана з відповідними сполуками, тому вилучення її із сполуки не викликає жодних хімічних змін.

3.1.7 Іонні реакції та гідроліз

Між молекулами та іонами в розчинах можуть відбуватись реакції. Такі реакції називають **іонообмінними**.

Реакції обміну в розчинах електролітів *практично протікають у бік утворення осаду, газів і слабких електролітів*. При складанні іонних рівнянь треба керуватися тим, що сильні електроліти, які практично повністю дисоційовані, пишуться у вигляді іонів, а речовини малодисоційовані, малорозчинені і газоподібні зображуються в молекулярній формі. Наприклад:



Деякі іонообмінні реакції використовуються в пожежній справі.

Наприклад, в хімічно-пінних вогнегасниках речовинах використовується реакція:



Гідроліз. Вода є слабким електролітом, що дисоціює за рівнянням:



Іонним добутком води (K_b) називається добуток рівноважних концентрацій іонів H^+ і OH^- , що дорівнює 10^{-14} .

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

Для характеристики реакції середовища доцільно користуватися **водневим показником**

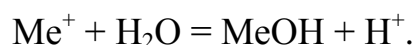
$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+].$$

В нейтральному середовищі $pH = 7$, в кислому $pH < 7$, в лужному середовищі $pH > 7$. В лабораторній практиці для визначення реакції

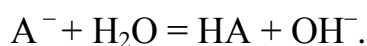
середовища використовуються **індикатори** - речовини, забарвлення яких змінюється в залежності від величини pH розчину. Найбільш часто застосовують індикатори: *лакмус, фенолфталеїн і метилоранж*.

Гідролізом солей називається обмінна реакція взаємодії іонів розчиненої солі з водою, в результаті якої утворюються малодисоційовані сполуки та змінюється pH середовища.

Більшість солей є сильними електролітами, вони дисоціюють на катіони металів та аніони кислотних залишків. Якщо катіону (Me^+) відповідає слабка основа, він зв'язує іони OH^- :

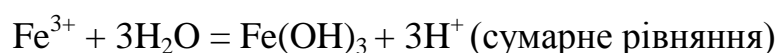
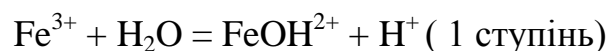


Якщо аніону (A^-) відповідає слабка кислота, він зв'язує іони H^+ :

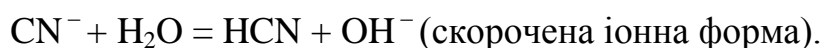
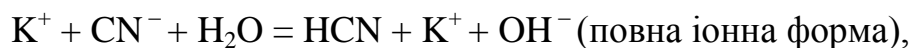


Впершому випадку з'являються іони H^+ , що обумовлює підкислення розчину, а в другому випадку – іони OH^- , що обумовлює появу лужного середовища.

Солі, що утворені багатозарядними іонами, гідролізуються ступінчасто:



Так само, як і іонні реакції, реакції гідролізу треба вміти записувати в молекулярній, повній іонній та скороченій іонній формах. Наприклад, відповідні реакції гідролізу ціаніду калію мають вигляд:



Гідроліз – процес оборотний і в більшості випадків до кінця не йде. Повнота гідролізу характеризується **ступенем гідролізу**, який являє собою відношення кількості гідролізованих молів солі до загальної кількості молів солі, які знаходяться в розчині. До реакції гідролізу солі стосуються всі положення про хімічну рівновагу. Константа рівноваги реакції гідролізу називається **константою гідролізу** солі.

При збільшенні температури рівновага гідролізу зміщується праворуч, оскільки пряма реакція ендотермічна. При постійній температурі рівновагу можна змістити праворуч, розбавляючи розчин.

Найбільш сильно гідролізуються солі, утворені слабкою основою та слабкою кислотою. В цьому випадку реакція гідролізу може йти практично до кінця, якщо продукти гідролізу виводяться зі сфери реакції, наприклад:



Якщо в розчині знаходяться дві солі, одна з яких гідролізується за катіоном, а інша – за аніоном, то вони посилюють сумісний гідроліз:



Така реакція використовується у вогнегасних речовинах як засіб утворення вуглекислого газу.

3.1.8 Добуток розчинності

Застосуємо закон дії мас до стану іонної рівноваги в насиченому розчині важкорозчинної солі. Як сильні електроліти ці солі в розчинах повністю розщеплюються на іони, і тому в насиченому розчині такої важкорозчинної сполуки, як хлорид аргентуму, містяться тільки окремі іони Ag^+ і Cl^- , які перебувають у стані рівноваги з твердою фазою AgCl :



Згідно з законом дії мас, константа рівноваги цієї реакції буде:

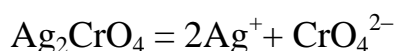
$$K = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]/[\text{AgCl}],$$

де $[\text{AgCl}]$ — концентрація речовини в осаді, яка не залежить від абсолютної кількості твердої фази і є сталою величиною. Оскільки $[\text{AgCl}] = \text{const}$, то

$$K [\text{AgCl}] = K', \text{ а значить } [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K'.$$

Отже, добуток концентрацій відповідних іонів у насиченому розчині речовини за сталих температури й тиску є сталою величиною. Цю величину називають добутком розчинності і позначають ДР. ДР кількісно характеризує здатність електроліту розчинятися.

Якщо електроліт містить два або кілька однакових іонів, концентрації цих іонів у разі обчислення добутку розчинності електроліту слід піднести до відповідного ступеня. Наприклад, насичений розчин хромату аргентуму характеризується такою рівновагою:



Добуток розчинності хромату аргентуму становитиме:

$$DР(Ag_2CrO_4) = [Ag^+]^2 \times [CrO_4^{2-}]$$

За допомогою величин ДР можна сформулювати правила випадіння осаду: якщо добуток концентрацій іонів більше, ніж значення ДР солі, то осад випадає, якщо менше, то осад не випадає.

Приклади розв'язання типових задач за темою 3.1

Задача 1.

Визначити молярну концентрацію фосфорної кислоти в розчині з масовою часткою її 47,7%. Щільність розчину становить 1.315 г/мл.

Розв'язання:

В 100 г розчину знаходяться 47,7 г H_3PO_4 и 53,3 г H_2O .

Обсяг розчину дорівнює: $V = m/\rho = 100 \text{ г} / 1,315 \text{ г/мл} = 76 \text{ мл}$.

Молярна концентрація дорівнюватиме:

$$C(H_3PO_4) = \frac{m(H_3PO_4)}{M(H_3PO_4) \cdot V} = \frac{47,7 \text{ г}}{98 \text{ г/моль} \cdot 0,076 \text{ л}} = 6,4 \text{ г/моль}$$

Відповідь: молярна концентрація розчину 6,4 г/моль.

Задача 2.

Розрахуйте рН 0,1 М розчину КОН.

Розв'язання:

Гідроксид калію є сильним електролітом, тому концентрація OH^- іонів дорівнює 0,1 моль/л.

Запишемо вираз для іонного добутку:

$$K_i = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$$

Звідси:

$$[H^+] = K_i / [OH^-] = 10^{-14} / 0,1 = 10^{-13}$$

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 10^{-13} = 13$$

Відповідь: рН = 13

Задача 3.

Рассчитайте рН 0,1 М раствора CH_3COOH , если известно, что константа диссоциации CH_3COOH равняется $1,7 \cdot 10^{-5}$.

Розв'язання:

Уксусная кислота является слабым электролитом. Для расчетов концентраций ионов воспользуемся уравнением Освальда:

$$K = \alpha^2 C, \quad \alpha = \sqrt{K/C} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-5} / 0,1} = 1,3 \cdot 10^{-2}$$

Концентрація іонів водорода буде: $[H^+] = \alpha \cdot C = 1,3 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 = 1,3 \cdot 10^{-3}$.

$pH = -\lg [H^+] = -\lg 1,3 \cdot 10^{-3} = 2,89$.

Відповідь: $pH = 2,89$.

Задача 4.

Визначити температуру замерзання 20% водного розчину гліцерину ($CH_2OH-CHOH-CH_2OH$), якщо криоскопічна константа води 1,86.

Розв'язання:

Згідно з законом Рауля:

$$\Delta T_{зам} = K_{КР} \cdot m_1 \cdot 1000 / (M \cdot m_2)$$

де $K_{КР}$ – криоскопічна константа;

m_1 і M – маса розчиненої речовини та її молярна маса;

m_2 – маса розчинника.

Розглянемо 100 г розчину. Тоді $m_1 = 20$ г; $m_2 = 80$ г;

$$M = 12 \cdot 3 + 8 \cdot 1 + 16 \cdot 3 = 92 \text{ г/моль.}$$

$$\Delta T_{зам} = 1,86 \cdot 20 \cdot 100 / (92 \cdot 80) = 0,5 \text{ К.}$$

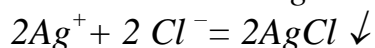
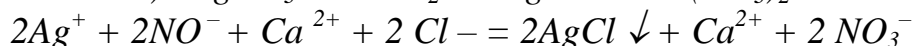
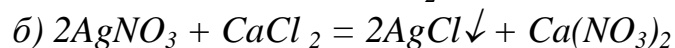
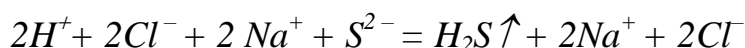
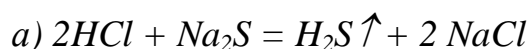
$$T_{зам} = 0^\circ\text{C} - \Delta T_{зам} = -0,5^\circ\text{C.}$$

Задача 5.

Складіть іонні та молекулярні рівняння реакцій взаємодії між водними розчинами речовин: а) HCl і Na_2S ; б) $AgNO_3$ і $CaCl_2$.

Розв'язання:

Обмінні реакції в розчинах електролітів здійснюються в напрямку утворення осадів, газів і слабких електролітів.



Завдання для самоконтролю за темою 3.1

Питання:

1. Що таке розчини?

2. Що таке розчинність?

3. Що таке молярна концентрація, моляльність і мольна доля?
4. Як залежить тиск насиченої пари над розчином від його концентрації?
5. Що таке електроліти та неелектроліти?
6. Що таке константа та ступінь дисоціації?
7. Які властивості води дозволяють використовувати її в пожежогасінні?
8. Що таке водневий показник середовища?
9. Чому дорівнює іонний добуток води?
10. В яких випадках можуть перебігати іонообмінні реакції?

Задачі:

1. Обчисліть молярну концентрацію хлориду алюмінію з масовою часткою солі 16 %. Густина розчину 1,15 кг/л.
2. Обчислити рН розчину, що утворився при розчиненні 1 г натрію в 1 л води. Густина розчину прийняти 1,00 кг/л.
3. Який об'єм розчину HCl з масовою часткою кислоти 20 % і густиною 1,10 г/см³ потрібний для виготовлення 1 л розчину з масовою часткою 10 % і густиною 1,05 г/см³?
4. Розчин, що містить 3,0 г неелектроліту в 150 г води, кристалізується при $t = -1,2^{\circ}\text{C}$. Визначте молярну масу розчиненої речовини. Кріоскопічна стала води дорівнює 1,86.
5. Визначте температуру кипіння 15 % розчину хлориду натрію. Відомо, що ізотонічний коефіцієнт розчину дорівнює 1,9, ебуліоскопічна стала води 0,52.
6. Чому дорівнює осмотичний тиск розчину глюкози з концентрацією 0,1 моль/л при $T = 300\text{ K}$?
9. Розрахуйте концентрацію іонів водню у розчині оцтової кислоти з молярною концентрацією 0,01 моль/л. ($K_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 1,7 \times 10^{-5}$)
10. Чи випаде осад при зливанні однакових об'ємів 0,01 М розчинів SrCl_2 і K_2SO_4 ? ($DP(\text{SrSO}_4) = 3,2 \times 10^{-7}$)

Тема 3.2 Колоїдні системи

3.2.1. Поняття про колоїдні системи

Однією з важливих хімічних дисциплін є колоїдна хімія – наука про високодисперсне становище речовини. Основною колоїдно–хімічною характеристикою є **дисперсність**. Систему, утворену з часточок подрібненої речовини, називають дисперсною. Існують системи, в яких подрібнені (дисперговані) речовини і середовище, в якому вони містяться, утворюють гетерогенну суміш. Дисперговані речовини таких систем називають **дисперсною фазою**, а середовище, в якому вони містяться – **дисперсним середовищем**. На властивості рідких дисперсних систем впливає ступінь подрібненості (дисперсності) дисперсної фази. Залежно від розмірів часточок дисперсної фази розрізняють:

- 1) істинні розчини;
- 2) колоїдні розчини;
- 3) грубодисперсні системи.

Істинними розчинами називаються дисперсні системи, в яких молекули або іони твердої речовини рівномірно розподілені серед молекул розчинника. Розчинена речовина і розчинник в істинних розчинах утворюють, єдину однорідну рідку фазу, в якій немає поверхні поділу між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем. Однією з характерних особливостей істинних розчинів є те, що механічним способом неможливо розділити розчинник і розчинену в ньому речовину.

Колоїдні системи характеризуються розміром часточок дисперсної фази в межах від 1 до 100 нм. Такі системи іноді називають **золями**, а якщо дисперсна фаза перебуває в рідкому середовищі – **колоїдними розчинами**. Залежно від природи речовини середовища, розрізняють гідрозолі, аерозолі тощо. З погляду термодинаміки більшість колоїдних систем не рівноважні (термодинамічно нестійкі), але з точки зору хімічної кінетики багато таких систем кінетично стійкі.

Залежно від міцності зв'язку часточок дисперсної фази з часточками середовища колоїдні системи поділяють на ліофільні (колоїдні часточки сильно взаємодіють з середовищем) і ліофобні (часточки практично не взаємодіють із середовищем). Якщо середовищем є вода, ліофільні системи називають гідрофільними, а ліофобні – гідрофобними. До ліофобних колоїдних систем належать золі металів, сульфідів металів тощо, до ліофільних – золі білкових речовин, клеї, крохмаль, каучук і деякі інші. Особливістю колоїдних систем є їх сильно розвинена поверхня. Тому для колоїдних систем особливе значення мають поверхневі явища.

В залежності від агрегатного стану всі дисперсні системи поділяють на 9 типів (табл.3). Скорочено тип колоїдної системи записується у вигляді дробу в числівнику якого назва дисперсної фази (т,р,г), а в знаменнику – дисперсійного середовища.

Таблиця 3 – Види дисперсних систем

№	Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Позначення	Тип системи	Приклади
1	Тверда	Рідка	Т/Р	Золі, суспензії	Дисперсії в природних водах, золі металів
2	Рідка	Рідка	Р/Р	Емульсія	Молоко, нафта
3	Газ	Рідка	Г/Р	Газові емульсії, піни	Мильна піна
4	Тверда	Тверда	Т/Т	Тверді колоїдні розчини	Мінерали, деякі сплави
5	Рідка	Тверда	Р/Т	Пористі тіла, гелі	Вологі ґрунти
6	Газ	Тверда	Г/Т	Пористі тела, ксерогелі	Пемза, силікагель
7	Тверда	Газ	Т/Г	Аерозолі (пили, дими)	Тютюновий дим, пил
8	Рідка	Газ	Р/Г	Аерозолі (тумани)	Туман, хмари
9	Газ	Газ	Г/Г	Системи з флуктуацією густини	Атмосфера

Колоїдні розчини відрізняються від суспензій порівняно великою стійкістю. Золі можуть зберігатись практично необмежений час без будь-яких змін. Найголовнішою особливістю колоїдних розчинів є їх стійкість у часі, зумовлена двома основними причинами: наявністю електричного заряду у колоїдних часточок і сольватної оболонки з молекул розчинника.

Важливою ознакою колоїдного стану є ефект Тіндаля–Фарадея (розсіювання світла міцелами колоїдної системи). Внаслідок розсіювання світла колоїдні часточки, за якими стежать в ультрамікроскоп, мають вигляд точок, що світяться і перебувають у безперервному хаотичному русі.

3.2.2 Добування колоїдних систем

Утворення колоїдної системи може відбуватися двома шляхами; 1) сполученням (агрегацією) окремих молекул, атомів або іонів; 2) диспергуванням часточок розчиненої речовини до досягнення ними розміру колоїдних. Колоїдні розчини можна добувати як хімічними, так і фізичними методами (проведенням окисно-відновних реакцій, гідролізом, механічним та електричним подрібненням тощо). Для досягнення колоїдного стану системи потрібно не тільки добитися певного ступеня подрібненості речовини, а й забезпечити відповідні умови для збереження цього ступеня подрібненості за допомогою стабілізатора. Стабілізаторами можуть бути електроліти, дисперсійне середовище та інші чинники.

Колоїдні часточки перебувають у безперервному броунівському русі, що забезпечує рівномірність їх розподілу в об'ємі колоїдного розчину.

Для вивчення колоїдних систем велике значення мають явища електрофорезу та електроосмосу. Суть електрофорезу полягає в тому, що під час пропускання постійного електричного струму між електродами, зануреними в колоїдний розчин, колоїдні часточки переміщуються до одного з електродів – катода або анода. **Електроосмос** – це явище протікання рідини через капілярні системи під дією різниці потенціалів електричного поля. Ці явища були відкриті у 1809 р. професором Московського університету Ф. Ф. Рейссом.

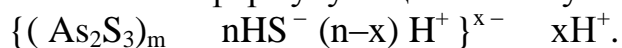
Дослідженням електрофорезу та інших електрокінетичних явищ підтверджена однойменність зарядів часточок дисперсної фази. Цей знак залежить від природи дисперсної фази і дисперсійного середовища. Електричний заряд колоїдних часточок виникає внаслідок адсорбції ними з розчину позитивно або негативно заряджених іонів. Навколо часточок утворюється подвійний електричний шар, внутрішньою оболонкою якого є адсорбовані часточкою іони, а зовнішньою – іони з протилежним зарядом, які є у розчині. Електростатичне відштовхування часточок, заряджених однойменно, заважає часточкам злипатися й випадати з розчину у вигляді осаду.

Знаючи електричні властивості колоїдних систем, можна скласти схему будови часточок ліофобного колоїду. В центрі колоїдної часточки розміщене ядро, яке складається з міцно сполучених між собою молекул або іонів речовини дисперсної фази. Поверхня ядра вкрита адсорбційним шаром, який складається з адсорбованих іонів з надлишком зарядів одного знака. Ядро разом з адсорбційним шаром називають гранулою. Навколо гранули в дисперсійному середовищі можна виділити дифузійний шар, в якому розміщуються гідратовані протиіони відносно іонів адсорбційного шару. Гранулу, оточену дифузійним шаром, називають **міцелюю**.

До складу адсорбційної частини подвійного електричного шару входять потенціалвизначальні іони і деяка частина протиіонів. Решта протиіонів утворюють дифузну частину подвійного електричного шару. Швидкість переміщення дисперсної фази в постійному електричному полі визначається величиною електрокінетичного потенціалу на поверхні зміщення, який називається дзета-потенціалом (ξ – потенціалом). Вважають, що знак заряду збігається із знаком заряду твердої поверхні.

Незважаючи на незначну величину дзета-потенціалу (0,001–0,10 В), він відіграє істотну роль у стійкості колоїдних розчинів.

Будову міцели ліофобної колоїдної часточки можна записати схематичною формулою. Наприклад, для колоїдної часточки сульфиду арсену(III) As_2S_3 схематично формулу міцели записують так:



Ядро Адсорбційний шар Дифузний шар

Таку міцелю можна зобразити за допомогою рисунку 17. Для цієї системи потенціалвизначальними є іони HS^- , протиіонами – H^+ . Ліофобні колоїдні системи виявляють тенденцію до взаємодії часточок з утворенням складніших агрегатів. Процес збільшення розмірів часточок дисперсної фази золю називається **коагуляцією**.

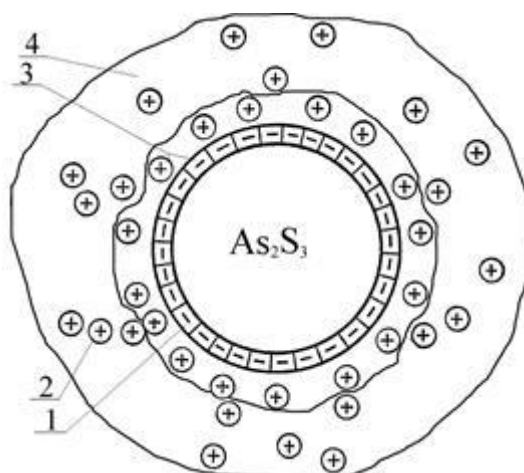


Рисунок 17– Міцела сульфїду арсену(III):

1 – іони HS^- ; 2 – іони H^+ ; 3 – адсорбційний шар; 4 – дифузний шар

Коагуляція може відбуватися під впливом різних чинників: введення електролітів, неелектролітів, зниження температури, кип'ятіння, дія сонячного проміння, перемішування тощо. Якщо під час коагуляції розмір часточок, які утворюються, перебільшує граничний розмір колоїдних міцел, то колоїдна система руйнується і замість неї виникає грубодисперсна система. Особливо чутливі колоїдні системи до коагуляції під дією електролітів. Коагуляція зумовлює поступове осідання часточок і виділення їх з розчину у вигляді осаду. Цей процес називається **седиментацією**.

Ліофільні колоїдні системи відзначаються великою стійкістю завдяки наявності сольватної оболонки міцел, яка заважає їм злипатися. Коагуляція ліофільних золів може відбуватися тільки у разі введення великої кількості електроліту. Іони електроліту віднімають частину молекул розчинника від часточок ліофільного золю. Часточки сполучаються між собою й утворюють тверду нерозчинну речовину – гель. Гелі можуть знову переходити в золь. Зворотний процес переєходу гелю в золь називається пептизацією. Прикладом ліофільного золю є золь силікатної кислоти.

Здатність дисперсних систем зберігати властивий їм ступінь дисперсності називається **агрегативною стійкістю**.

Здатність до утворення ліофільних колоїдних систем характерна для станатної кислоти, желатину, крохмалю тощо. Часточки ліофільного золю хоч і мають сольватну оболонку, адсорбують на своїй поверхні іони електроліту, які є в розчині, і несуть електричний заряд, що також зумовлює високу стійкість ліофільних золів.

Ліофобні золі менш стійкі порівняно з ліофільними. Негативно заряджені часточки ліофобних золів у разі додавання електролітів коагулюють тим краще, чим більша величина заряду катіонів електроліту. Для коагуляції позитивно заряджених часточок золів доцільніше брати електроліти, що утворюють високозаряджені аніони.

Існують загальні правила коагуляції колоїдних систем.

1. Всі електроліти, взяті в певних концентраціях, здатні спричинити коагуляцію колоїдних систем.

2. Для коагуляції потрібна певна кількість електроліту, що називається «порогом коагуляції».

3. Коагуляція починається поблизу ізоелектричного стану (дзета-потенціал змінюється від максимального значення на поверхні твердої фази до нуля в адсорбційному шарі).

4. Коагулюючим є іон, що має протилежний знак відносно знака заряду колоїдної часточки.

5. Коагулююча дія іонів зростає із зростанням їхніх зарядів.

Колоїдні системи мають велике практичне значення в пожежній охороні. Так, велике поширення мають такі типові колоїдні засоби пожежогасіння як піни, аерозолі, суспензії та емульсії.

Грубодисперсними системами називаються системи, в яких містяться часточки дисперсної фази за розмірами більші, ніж 100 нм. Ці часточки перебувають у рідині в завислому стані. До грубодисперсних систем належать суспензії й емульсії. **Суспензії** – це системи, до складу яких входять часточки твердої речовини, завислі у рідині. Емульсії – це системи, в яких часточки однієї рідини зависають у середовищі іншої рідини. Прикладом емульсії може бути молоко. Для гасіння пожеж запропоновані до використання емульсії деяких речовин (інгібіторів горіння) у воді.

3.2.3 Адсорбція. Поверхнево-активні речовини

Колоїдні системи мають дуже велику поверхню (10^1 – 10^3 м²/г). Частки, що знаходяться на поверхні, мають підвищену енергію у порівнянні з частками, що знаходяться в глибині фази. Тому поверхня речовини має велику інтенсивність поля молекулярних сил. Це приводить до посиленої взаємодії поверхні з частками (молекулами, іонами), що знаходяться в навколишньому середовищі. Це приводить до поглинання поверхнею часток з навколишнього середовища. Явище поглинання однієї речовини поверхнею іншої називається адсорбцією.

Чим вище енергія поверхневого шару, тим більший поверхневий натяг.

Поверхневий натяг (σ) – це енергія Гіббса (G) одиниці поверхні (S):

$$\sigma = (\partial G / \partial S)_{p, T, n}$$

Речовини які поглинають поверхнею та знижують поверхневий натяг, – називаються **поверхнево активними речовинами (ПАР)**. Зниження поверхневого натягу підвищує стійкість колоїдних систем і спрощує їх утворення. Молекули ПАР – це дифільні молекули. Вони складаються з двох частин – полярної ($-\text{COOH}$, $-\text{CH}_2\text{OH}$, NH_2) і неполярного органічного радикалу. Схематично таку молекулу зображують у вигляді кола (полярна група) і рисочки (неполярний органічний радикал). На рисунку 18 схематично показано, як

молекули ПАР "оточують" частку жиру, що знаходиться у воді, і переводять її у водну фазу.

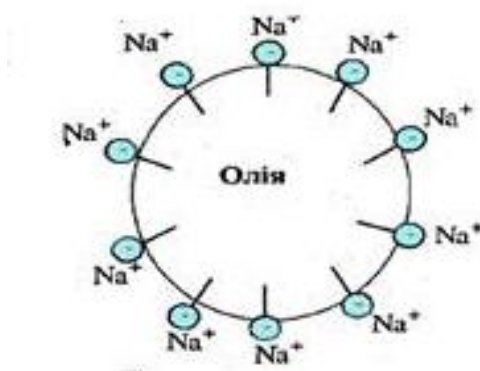


Рисунок 18 – Схема розчинення жиру у воді під дією молекул ПАР

З цього стає зрозумілою миюча дія ПАР. Одним з старіших ПАР є мила – натрієві солі стеаринової або пальмітинової кислоти.

3.2.4 Аерозолі, пили, їх пожежна небезпечність і застосування в пожежній справі

Аерозолями називають системи, в яких дисперсійним середовищем є газ. Аерозолі поділяють на такі класи: тумани (системи рідина/газ); пил – диспергаційні аерозолі (тверда речовина/газ); дим – конденсаційні аерозолі (тверда речовина/газ). Пили можуть знаходитися в осаджуваному і завислому станах. Осаджений пил називається аерогелем, завислий аерозавіслю. Аерозолі речовин, що спроможні горіти, – вибухо- та пожежонебезпечні. Горіння аерозавісів проходить подібно до горіння газоповітряних сумішей, тобто звичайно у вигляді вибуху. Особливо тяжкі наслідки бувають після вибухів пилу у вугільних копалинах та пилу борошна на підприємствах харчової промисловості.

Суттєвий вплив на властивості пилів чинить **ступінь дисперсності** – це величина, оборотна до середнього розміру частки пилу. Чим більший ступінь дисперсності, тим пожежо- та вибухонебезпечніший пил. На горіння пилів також впливає хімічна активність речовини, з якої утворений пил, його адсорбційна здатність, схильність пилу до електризації.

Аерозолі широко використовуються в пожежній справі. Так, для гасіння пожеж широко застосовуються порошкові вогнегасні суміші (ПВС). **ПВС** – це дрібнодисперсні порошки деяких речовин, що гальмують процес горіння (карбонати та гідрокарбонати лужних металів, фосфати амонію, сульфат калію та інші). Дисперсність таких порошоків досягає 10^5 м^{-1} . Основний вогнегасний ефект ПВС – гетерогенна рекомбінація радикалів, що утворюються під час горіння. В деяких випадках можливо інгібування реакцій горіння парою, що утворюється під час сублімації часток вогнегасного порошку. Встановлено, що охолоджуючий і розбавляючий ефект для ПВС не мають суттєвого впливу на припинення горіння. Для деяких вогнегасних порошоків (фосфатів

амонію) одним з суттєвих ефектів вогнегасіння є утворення на поверхні матеріалу, що горить, плівки, яка припиняє надходження повітря до поверхні матеріалу та вихід продуктів термодеструкції з матеріалу.

В останні роки для гасіння пожеж стали використовувати аерозольуючі суміші – АУС. АУС – це суміші окисника, пального та вогнегасного порошку. Після запалення цієї суміші відбувається інтенсивна реакція горіння, при якій утворюється велика кількість газів (CO_2 , N_2 , H_2O), котрі, виходячи крізь сопло, розпилюють вогнегасний порошок. При цьому утворюється хмара аерозольного порошку, який гальмує процес горіння.

3.2.5 Піни, їх застосування в пожежогасінні

Піною називається комірково–плівочна система, окремі бульбочки (комірочки) якої пов'язані одна з одною до загального каркасу розділяючими плівками. Бульбочки піни можуть мати великі розміри (декілька сантиметрів), але їх відносять до колоїдних систем. Для утворення стійкої піни необхідна наявність в системі стабілізатора (піноутворювача). В якості піноутворювачей застосовують поверхнево активні речовини. За способом утворення піни поділяють на хімічні та повітряно – механічні. Хімічна піна утворюється під час утворення газу за допомогою якоїсь хімічної реакції (газоутворюючий процес). Вперше піну для гасіння пожеж запропоновано російським вченим Лораном (в 1904 році). В якості газоутворюючої реакції була запропонована така:



В якості першого піноутворювача був запропонований екстракт солодкового кореня. Спочатку використовували окремі піноутворюючі порошки (кислотний – $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, лужний – NaHCO_3 + ПАР). Пізніше були запропоновані об'єднані піногенеруючі порошки (суха суміш NaHCO_3 + ПАР + $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$). В останній час хімічна піна використовується обмежено. В більшості випадків зараз використовується повітряно–механічна піна. В якості піноутворювачів використовуються речовини білкового походження (продукти переробки крові тварин та речовин рослинного походження), штучні ПАР (аніонактивні, катіонактивні, неіонні), фторовані піноутворювачі.

Однією з важливіших характеристик піни є її кратність – відношення об'єму піни до об'єму рідини, з якої вона утворилась. Сьогодні одержані піни з кратністю до декількох тисяч. Важливою характеристикою піни є її стійкість, яка визначається часом існування піни. Найбільш стійкі піни існують від десятків хвилин до годин. Для підвищення стійкості піни до них додають водорозчинені полімери.

3.2.6 Емульсії та суспензії

Емульсією називається дисперсна система, що складається з двох або більш рідких дисперсних фаз. Умови утворення емульсії – взаємна нерозчинен-

ність двох рідин, що утворюють емульсію. Прикладами емульсій є молоко (емульсія жиру у воді), вершкове масло (емульсія води в жиру), креми, мазі. Для утворення стійкої емульсії обов'язковою умовою є присутність емульгаторів. В якості емульгаторів в більшості випадків застосовують ПАР. Ефективними емульгаторами є мила. В разі відсутності ПАР емульсії швидко руйнуються – розшаровуються. Емульсії утворюються шляхом механічного диспергування (інтенсивного змішування, струшування, дією ультразвуку), а також витискуванням дисперсної фази крізь маленькі отвори під великим тиском.

Велике значення емульсії мають у житті людини. Жири є важливою складовою частиною харчування. Між тим вони не розчиняються у воді, а організм засвоює тільки такі жири, що знаходяться в стані емульсії. Тому добре засвоюються емульговані жири: молоко, вершки, сметана. Інші жири засвоюються в організмі тільки після переходу в стан емульсії під дією холієвих кислот. Миюча дія мила також базується на процесі емульгування забруднень жироподібного характеру при механічній дії.

В пожежній справі емульсії поки що не знайшли широкого застосування. Але запропоновано вживання деяких інгібіторів горіння (фреонів) у вигляді емульсії у воді. Такий засіб пожежогасіння об'єднує переваги води й ефективних інгібіторів горіння.

Суспензії – це грубодисперсні системи, в яких дисперсна фаза – тверда речовина, а дисперсійне середовище рідина. Суспензії використовуються в пожежній справі. Одним з обов'язкових компонентів таких суспензій є активна сіль. Це сіль, яка має вогнегасні властивості (карбонати, гідрокарбонати, фосфати лужних металів або амонію). Суспензії мають підвищену в'язкість порівняно із звичайною водою, тому деякі суспензії використовують при гасінні твердих поверхонь. Такі засоби пожежогасіння повільніше стікають з вертикальних поверхонь, тим самим підвищується ефективність застосування води.

Приклади розв'язання типових задач за темою 3.2

Задача 1.

Що таке пили? Які фактори впливають на пожежонебезпечність пилів? Чому дорівнює ступінь дисперсності пилу, якщо він складається з часток розміром 0,0002 см?

Розв'язання:

Пил – це дисперсна система, яка створена з газоподібного середовища та твердої дисперсної фази. Пили відносять до аерозолів, в котрих дисперсійним середовищем є повітря. Пили можуть утворюватися при механічному здрібненні твердих речовин, а також методами кристалізації та сублімації. Пили можуть знаходитись в осаджуваному і завислому станах. Осаджений пил називається *аерогелем*, завислий – *аерозависсю*. Горіння аерозависей проходить подібно до горіння газоповітряних сумішей, тобто звичайно у вигляді вибуху.

Суттєвий вплив на властивості пилів чинить ступінь дисперсності – це величина оборотня середньому розміру частки пилу ($n=1/a$). Чим більша ступінь дисперсності, тим пил є пожежо – та вибухонебезпечнішим. На го-

ріння пилів також впливає хімічна активність речовини, з якої утворений пил, його адсорбційна здатність, схильність до електризації.

$$n = 1/a = 1/0.0002 = 5000 \text{ (см}^{-1}\text{)}$$

Задача 2.

Визначити енергію Гіббса поверхні 10 г туману води, якщо поверхневий натяг води складає $71,84 \text{ мДж/м}^2$, дисперсність частинок (крапель води) 40 мкм^{-1} , густина води $0,996 \text{ г/см}^3$.

Роз'язання:

Енергію Гіббса поверхні визначається рівняння:

$$G_s = \sigma \cdot S,$$

де $\sigma = 71,84 \text{ мДж/м}^2 = 71,84 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ – поверхневий натяг води, S – площа поверхні крапель.

Зв'язок між питомою поверхнею сферичних крапельок $S_{\text{пит}}$, и площею поверхні S , об'ємом V , дисперсністю D , задається формулою:

$$S_{\text{пит}} = S/V = 6D,$$

Звідкіля маємо:

$$S = 6DV = 6D(m/\rho),$$

де $m = 10 \text{ г} = 10 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$ – маса води (туману), $\rho = 0,996 \text{ г/см}^3 = 996 \text{ кг/м}^3$ – густина води, $D = 40 \text{ мкм}^{-1} = 40 \cdot 10^6 \text{ м}^{-1}$ – дисперсність.

Отже:

$$S = 6 \cdot 40 \cdot 10^6 \cdot ((10 \cdot 10^{-3})/996) = 2409,6 \text{ (м}^2\text{)},$$

$$G_s = 71,84 \cdot 10^{-3} \cdot 2409,6 = 173,1 \text{ (Дж)}.$$

Відповідь: енергія Гіббса поверхні води - 173,1 (Дж).

Задача 3.

Які системи зветься емульсією ? Наведіть приклади.

Роз'язання:

Емульсією називається дисперсна система, що складається з двох або більш рідких дисперсних фаз. Умови утворення емульсії – взаємна нерозчинність двох рідин, що утворюють емульсію. Прикладами емульсій є молоко (емульсія жиру у воді), вершкове масло (емульсія води в жиру), креми, мазі. Для утворення стійкої емульсії обов'язковою умовою є присутність емульгаторів. В якості емульгаторів в більшості випадків застосовують ПАВ.

Задача 4.

Що таке колоїдно-дисперсні системи ? Визначити тип колоїдно-дисперсної системи: тютюновий дим, пил, димова завіса.

Роз'язання:

Колоїдні системи характеризуються розміром часточок дисперсної фази в межах від 1 до 100 нм. Такі системи іноді називають золями, а якщо дисперсна фаза перебуває в рідкому середовищі – колоїдними розчинами.

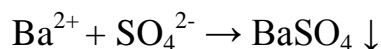
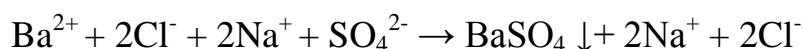
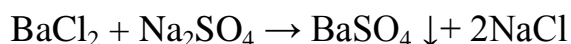
Тип колоїдно-дисперсної системи: тютюновий дим, пил, димова завіса - аерозолі (пили, дими), скорочений запис Т/Г. Аерозолями називають системи, в яких дисперсійним середовищем є газ. Аерозолі поділяють на такі класи: тумани (системи рідина/газ); пил – диспергаційні аерозолі (тверда речовина/газ); дим – конденсаційні аерозолі (тверда речовина/газ).

Задача 5.

Запишіть формули міцел золів, що утворюються за хімічною реакцією $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$, у надлишку кожного з компонентів.

Роз'язання:

Рівняння реакції у молекулярній та порвній і скороченій іонній формах:

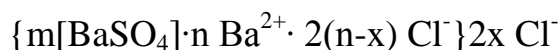


Оскільки в осад випадає BaSO_4 , то саме він буде складати тверду фазу золя. Відповідно до правила Фаянса-Панета, на поверхні кристалічної ґратки BaSO_4 можуть адсорбуватися або іони Ba^{2+} (у випадку надлишку BaCl_2), або іони SO_4^{2-} (у випадку надлишку Na_2SO_4).

Відповідно, у першому випадку проти іонами будуть Cl^- , а у другому випадку - Na^+ .

Пишемо формули міцели золя:

- для випадку надлишку BaCl_2 :



- для випадку надлишку Na_2SO_4 :



Завдання для самоконтролю за темою 3.2

Питання:

1. Що таке гідроліз солей?
2. Чим відрізняються поняття розчин і колоїдний розчин?
2. Що таке адсорбція?

4. Які речовини зветься поверхнево - активними?
5. В яких випадках аерозолі та пили складають пожежну небезпеку?
6. Що таке піни? Як вони утворюються? Що впливає на стійкість пін?
7. Чому піни набули великого значення у пожежогасінні? В яких випадках застосовують піни з цією метою?
8. Що таке кратність пін? Як отримують піни? Де вони застосовуються?
9. Що таке суспензії?
10. Яка дисперсна система називається емульсією?

Задачі:

1. Які системи зветься колоїдними? Місце колоїдних систем серед дисперсних.
2. Що зветься дисперсною системою, дисперсною фазою, дисперсійним середовищем? Які ознаки характерні для дисперсних систем?
3. Класифікація дисперсних систем? Як зв'язана дисперсність з розміром частинок? Як визначається питома поверхня і як вона змінюється зі збільшенням дисперсності?
4. Запишіть формули міцел золів, що утворюються за хімічною реакцією



5. Визначити енергію Гіббса поверхні 15 г туману води, якщо поверхневий натяг води складає $53,83 \text{ мДж/м}^2$, дисперсність частинок (крапель води) 40 мкм^{-1} , густина води $0,996 \text{ г/см}^3$.
6. Укажіть відмінності між туманом, димом, пилом. Наведіть приклади цих колоїдно-дисперсних систем.
7. Що називається адсорбцією? Які види адсорбції ви знаєте?
8. Що таке піни? Як вони утворюються? Що впливає на стійкість пін? Що таке кратність пін? Як отримують піни? Де вони застосовуються?
9. Які явища називаються поверхневими? На які групи та за якими ознаками класифікують поверхнево-активні речовини (ПАР). Яку будову мають міцели колоїдних ПАР.
10. Наведіть приклади колоїдно-дисперсних систем типу Р/Р, Т/Р, Г/Р.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА ЗА РОЗДІЛОМ 3

Лабораторна робота № 4

Тема: Реакції в розчинах електролітів

Мета роботи: вивчення впливу різних факторів на ступінь електролітичної дисоціації та вивчення можливостей протікання реакцій в розчинах електролітів.

Теоретична частина

Електроліти – це речовини, які розпадаються в розчинах або розплавах на позитивно заряджені йони (катіони) і негативно заряджені йони (аніони). Процес розпаду молекул на йони називається **електролітичною дисоціацією**. Речовини, які повністю розпадаються на йони, називаються **сильними електролітами**, а які частково – **слабкими електролітами**. До сильних електролітів належать більшість солей, деякі кислоти (HNO_3 , HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , HClO_4), деякі основи (LiOH , NaOH , KOH , Ca(OH)_2 , Ba(OH)_2). До слабких електролітів відноситься більшість кислот (H_2S , H_2CO_3 , HNO_2 , HCN , H_2SiO_3), більшість основ (Fe(OH)_2 , Fe(OH)_3 , Al(OH)_3 , NH_4OH), а також вода.

Для характеристики сили електролітів введені поняття **ступінь дисоціації** (α) та **константа дисоціації** (K).

Ступінь дисоціації – відношення числа асоційованих часток до вихідного числа часток речовини.

Для електроліту KA , який дисоціює згідно з рівнянням:



константа дисоціації запишеться:

$$K = \frac{[\text{K}^+] \times [\text{A}^-]}{[\text{KA}]}$$

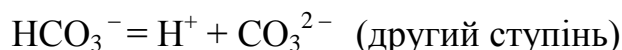
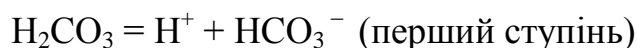
Константа і ступінь дисоціації пов'язані **рівнянням Освальда**:

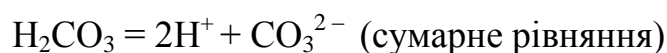
$$K = \frac{\alpha^2 C}{1 - \alpha}$$

де C – загальна концентрація електроліту.

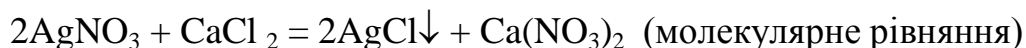
Константа дисоціації залежить від природи електроліту, температури, розчинника, але не залежить від концентрації електроліту. Ступінь дисоціації залежить від усіх відзначених факторів.

Багатоосновні кислоти та багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто. Наприклад:





Реакції обміну в розчинах електролітів *практично протікають у бік утворення осаду, газів і слабких електролітів*. При складанні іонних рівнянь треба керуватися тим, що сильні електроліти, які практично повністю дисоційовані, пишуться у вигляді йонів, а речовини малодисоційовані, малорозчинні і газоподібні зображуються в молекулярній формі. Наприклад:



Порядок виконання роботи

Дослід 1. Реакції з утворенням осаду.

В пробірку внести 2-3 краплі розчину AlCl_3 . В цю ж пробірку додати 2-3 краплі KOH . Спостерігати утворення осаду. До осаду, що утворився, додати надлишок розчину KOH (4 -5 крапель) і інтенсивно перемішати. Спостерігати ефект реакції.

Дослід 2. Реакції з утворенням газів.

В пробірку внести 2-3 краплі розчину карбонату натрію (Na_2CO_3) і додати туди стільки ж розчину соляної кислоти. Визначити, що відбувається.

Дослід 3. Реакції з утворенням слабого електроліту.

В пробірку внести 2-3 краплі розчину Na_2SiO_3 і додати декілька крапель розчину соляної кислоти. Визначити, що відбувається.

Оформлення результатів роботи

Написати рівняння реакцій в молекулярній і іонній формі. Пояснити, в яких випадках протікають реакції в розчинах електролітів.

Питання для письмової відповіді

1. Що таке електроліти та неелектроліти?
2. Що таке константа та ступінь дисоціації?
3. В яких випадках можуть перебігати іонообмінні реакції?
4. Написати рівняння ступінчастої дисоціації сульфідної кислоти і вираз для констант дисоціації.
5. Написати молекулярні та іонні рівняння реакцій, що протікають між речовинами: K_2S і H_2SO_4 , NaOH і HCl , AgNO_3 і KCl .
6. Ступінь дисоціації оцтової кислоти в розчині з концентрацією 0,1 моль/л дорівнює $1,32 \times 10^{-2}$. Розрахуйте константу дисоціації оцтової кислоти.

РОЗДІЛ 4 ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

Тема 4.1. Окисно–відновні процеси

4.1.1 Ступінь окиснення. Окиснення та відновлення

За зміною ступеня окиснення елементів, які входять до складу вихідних речовин та продуктів реакції, хімічні реакції можна поділити на дві групи. До першої групи належать реакції, що відбуваються без зміни ступенів окиснення елементів. До таких реакцій відносять, наприклад, іонообмінні реакції. До другої групи належать реакції, що відбуваються із зміною ступенів окиснення елементів, які входять до складу вихідних речовин та продуктів реакції.

Окисно-відновними реакціями називаються реакції, що протікають із зміною ступеня окиснення елементів, які входять до складу реагуючих речовин.

Ступінь окислення – це умовний заряд атома в молекулі, розрахований виходячи з припущення, що молекула складається з іонів.

Зміна ступеня окиснення пов'язана з переходом електронів або зміщенням електронних пар. Поняття «ступінь окиснення» має деякою мірою формальний характер, вона не дорівнює дійсному (ефективному) заряду атома. Більше того, в деяких випадках атом, який має більшу ступень окиснення в дійсності має менший ефективний заряд. Але це поняття дуже зручно використовувати при класифікації речовин, а також особливо зручно при складанні рівнянь реакцій. Окисно-відновні реакції широкотзастосовуються як в хімічній промисловості, так і в інших галузях життя. Так, процеси фотосинтезу, дихання, травлення – все це окисно-відновні реакції. Процес горіння це – також окисно-відновна реакція, в якій кисень повітря виступає в якості окисника.

Часто ступінь окиснення елемента не збігається з числом утворених ним хімічних зв'язків. Наприклад, азот має чотири зовнішні орбіталі, тому не може утворити більш ніж чотири ковалентних зв'язки. Але ступінь окислення азоту в молекулі азотної кислоти дорівнює +5. Молекула азоту має потрійний зв'язок, але ступінь окиснення азоту дорівнює 0 (проста речовина).

Правило для розрахунків ступеня окиснення – алгебраїчна сума ступенів окиснення атомів в молекулі дорівнює нулю. Для розрахунків ступенів окиснення якогось атома в молекулі треба знати всі ступені окиснення елементів, крім одного. Для практичних розрахунків треба знати ступені окиснення елементів, які мають (в більшості випадків) сталі ступені окиснення:

- -1 F
- -2 O (крім пероксидів, в яких ступень окислення дорівнює -1)
- $+1$ лужні метали, водень (крім гідридів, в яких ступінь окислення водню дорівнює -1)
- $+2$ лужно-земельні метали.

Треба мати на увазі, що *ступені окиснення простих речовин прийняти такими, що дорівнюють 0.*

Окиснення – це процес віддачі електронів часткою, а **відновлення** – приєднання електронів.

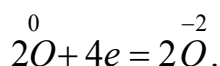
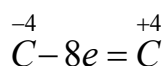
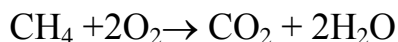
Частки, які віддають електрони, є **відновниками**, в процесі реакції вони окислюються (ступінь окиснення їх підвищується). Частки, які приєднують електрони, є **окисниками**, під час реакції вони відновлюються (ступінь окиснення знижується). Окисник окислює іншу речовину, сам при цьому відновлюється. Відновник відновлює іншу речовину, а сам при цьому окислюється.

Елементи, які знаходяться у вищому ступені окиснення, можуть тільки відновлюватися, тобто бути окислювачами, тому що їх атоми спроможні лише приймати електрони. Елементи, які знаходяться у нижчому ступені окиснення, можуть лише віддавати електрони, тобто бути відновлювачами. Речовини, що містять елементи в проміжних ступенях окиснення, можуть як віддавати, так і приймати електрони. Вища ступінь окиснення для багатьох елементів дорівнює номеру групи, а нищу для неметалів можна розрахувати за формулою – номер групи відняти вісім.

4.1.2 Типи окисно–відновних реакцій

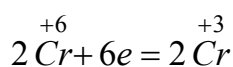
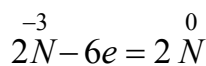
За механізмом перебігу розрізняють: міжмолекулярні, внутрішньомолекулярні та реакції диспропорціонування.

Міжмолекулярні – це реакції, в яких окисник і відновник є різними речовинами. Прикладом міжмолекулярної окисно-відновної реакції є реакція горіння, наприклад, метану:



В цій реакції карбон в молекулі метану віддає електрони, тобто він є відновником. В якості окисника виступає інша молекула – молекула гідрогену.

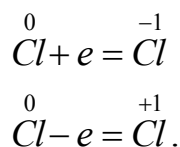
У **внутрішньомолекулярних** реакціях зміна ступеня окиснення атомів має місце в одній молекулі. Прикладом внутрішньомолекулярної реакції є реакція розкладення біхромату амонія:



У реакціях **диспропорціонування** окисником і відновником є атоми того самого елемента. Прикладом такої реакції є реакція диспропорціонування хлору в лужному середовищі:



Елемент хлор в ступені окиснення 0 як збільшує свою ступінь окиснення, так і зменшує її:



4.1.3 Складання окисно–відновних реакцій

Одним з методів складання рівнянь окислювально-відновних реакцій є **метод електронного балансу**. За цим методом складають електронні рівняння, в яких вказуються ступені окиснення, а також число відданих та прийнятих електронів. Кількість відданих електронів має дорівнювати кількості приєднаних електронів.

Отже, під час складання рівнянь окисно–відновних реакцій методом електронного балансу слід дотримуватись такої послідовності дій:

- скласти схему рівняння реакції і зазначити вихідні речовини і продукти реакції;
- визначити ступені окиснення всіх елементів, виділити елементи, ступінь окиснення яких змінюються;
- скласти електронні рівняння;
- підібрати найменші коефіцієнти, на які треба помножити електронні рівняння, щоб кількість електронів, що віддана, дорівнювала кількості електронів, що приєднана (електронний баланс):
- коефіцієнти, що підібрані, поставити в молекулярному рівнянні поперед формул відповідних сполук;
- підібрати коефіцієнти біля формул сполук, які не змінюють своїх ступенів окиснення.

4.1.4 Основні окисники та відновники

Нагадаємо, що частки, які віддають електрони, є **відновниками**, в процесі реакції вони окислюються (ступінь окиснення їх підвищується). Частки, які приєднують електрони, є **окисниками**, під час реакції вони відновлюються (ступінь окиснення знижується).

Найбільш важливими окисниками є такі прості речовини: кисень, галогени, сірка, фосфор. В якості окисників можуть виступати іони металів, що знаходяться не в нижчих ступенях окиснення Fe^{3+} , Cu^{2+} , Ti^{4+} . В багатьох реакціях окисниками виступають іони водню H^+ . З найбільш поширених окисни-

ків – складних речовин – можна відмітити такі: KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 , H_2O_2 , HClO_4 , KClO_3 .

З простих речовин в якості відновників можуть виступати метали, а також деякі неметали - водень, вуглець. Відновниками можуть бути також негативні іони неметалів – Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , N^{3-} , а також позитивні іони металів, що знаходяться в низьких ступенях окиснення Cu^+ , Fe^{2+} , Cr^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} . З найбільш важливих складних речовин – можна відмітити такі: NaNO_2 , Na_2SO_3 , H_2S , CO .

4.1.5 Реакція горіння як окисно–відновний процес

Реакція горіння є типовою окисно-відновною реакцією. Кисень повітря в цій реакції виступає в якості окисника, а горюча речовина – в якості відновника.

Горіти можуть багато речовин, але не всі речовини-відновники можуть окислюватися так, щоб виникав процес горіння. Для цього потрібні такі умови:

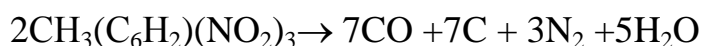
- реакція повинна відбуватися з виділенням великої кількості тепла;
- за високих температур швидкість реакції повинна бути великою;
- потрібен постійний контакт окисника і відновника.

Крім того, щоб процес горіння почався, потрібно джерело запалення (іскра, електрична дуга, розжарене тіло, стороннє полум'я).

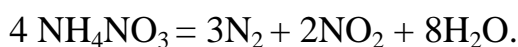
Більшість органічних речовин здатна до процесу горіння (крім таких, що мають в своєму складі багато атомів галогену). При горінні органічних речовин утворюється вуглекислий газ і вода. Якщо до складу органічних речовин входять нітроген, хлор, сульфур, то утворюються молекули N_2 (або NO , NO_2), HCl , SO_2 відповідно. Якщо процес горіння відбувається за недостатку кисню, замість вуглекислого газу може утворюватися чадний газ (CO) або кіптява (C).

Під час розрахунків ступенів окиснення вуглецю в органічних сполуках треба мати на увазі, що кисень більш електронегативний елемент, а гідроген менш електронегативний, ніж карбон.

Деякі речовини або їх суміші здатні горіти за відсутності кисню повітря. Такі реакції інколи відбуваються дуже швидко у вигляді вибуху. Так, тринітротолуол може детанувати за такої реакції:



До детонації здатні і деякі неорганічні речовини, наприклад, нітрат амонію (аміачна селітра):

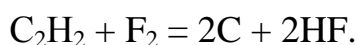


4.1.6 Пожежна небезпечність окисників та відновників

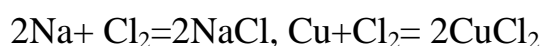
Контакт окисника та відновника може призвести до хімічної реакції між ними. За деяких умов така реакція може відбуватися у вигляді процесу горіння або вибуху. Особливістю реакцій між сильними окисниками та відновниками є те, що процес горіння може початися за відсутності джерела запалювання, а лише за рахунок тепловиділення внаслідок хімічної реакції. Такий процес називається самозайманням. Так, контакт концентрованої азотної кислоти з багатьма органічними речовинами призводить до самозаймання. До такого ж ефекту призводить контакт твердого перманганату калію зі спиртами, альдегідами та карбоновими кислотами. Ні азотна кислота, ні перманганат калію за звичайних умов не здатні горіти (негорючі речовини), але, як можна побачити з приведених прикладів, обидві ці речовини є пожежонебезпечними.

Можливість самозаймання залежить більшою мірою від властивостей речовин – окисників. Розглянемо особливості взаємодії найбільш характерних окисників.

Газоподібні окисники. До найбільш поширених газів-окисників відносяться гази VI і VII груп періодичної системи Д.І. Менделєєва. Це фтор, хлор, кисень, озон. Вони активно сполучаються з рядом речовин, причому реакція супроводжується виділенням великої кількості тепла, внаслідок чого багато речовин самозаймаються. Ацетилен, водень, метан і етилен в суміші з хлором займаються на денному світлі. За наявності фтору багато речовин займаються навіть у темряві. Горіння органічних сполук у хлорі і фторі супроводжується виділенням вільного вуглецю у вигляді кіптяви:



При взаємодії з хлором можуть самозайматися лужні метали, порошки металів середньої активності і навіть мідь у вигляді мідної фольги:



Стиснений кисень викликає самозаймання багатьох речовин, які не самозаймаються в повітрі. Так, мінеральні масла при контакті зі стисненим киснем можуть самозайматися за звичайних умов.

Рідкі окисники. До основних рідких окисників відносяться: пероксид водню, азотна і концентрована сірчана кислоти, хлорна кислота (HClO_4). При контакті з азотною кислотою самозаймаються рослинні продукти (солома, льон, деревина) скипидар і етиловий спирт. Концентровані розчини пероксиду водню (концентрація більше 65%) здатні викликати самозаймання багатьох горючих речовин (паперу, спиртів, тирси), що містять невелику кількість води, за рахунок окиснення атомарним киснем, який виділяється при розкладанні пероксидів:



Тверді окисники. До твердих окисників відносяться: оксиди металів з високим ступенем окиснення (CrO_3 , Mn_2O_7 , PbO_2), солі кисневмісних кислот, в яких елемент, що входить до складу аніона, знаходиться у високому ступені окиснення ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$), пероксиди і супероксиди лужних та лужно-земельних металів Na_2O_2 , KO_2 .

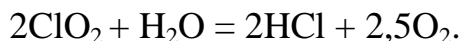
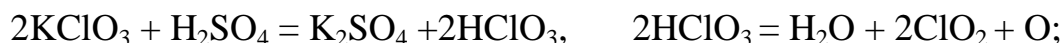
Наприклад, при контакті перманганату калію з багатоатомними спиртами (етиленгліколь, гліцерин) через декілька секунд відбувається самозаймання:



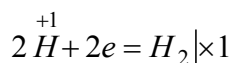
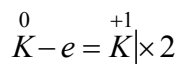
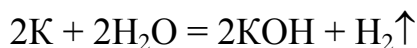
Суміші перманганату калію з твердими горючими речовинами надто небезпечні. Вони самозаймаються від дії концентрованих сірчаної і азотної кислот, а також від тертя і удару.

Сильним окисником є також хромовий ангідрид (оксид хрому +6). При попаданні на хромовий ангідрид самозаймається багато органічних речовин: спирти, альдегіди, кетони, прості та складні ефіри.

Такі неорганічні окисники, як селітри (солі нітратної кислоти), хлорати та перхлорати в суміші з горючими речовинами здатні вибухати від удару і нагрівання, а також займатися від нагрівання і дії концентрованих сірчаної й нітратної кислот. Причиною самозаймання при дії кислот є виділення атомарного кисню:



Якщо пожежна небезпечність багатьох окисників проявляється тільки за наявності відновника, то пожежна небезпечність відновників може проявлятися і за звичайних умов, тому що в атмосфері наявний кисень – природний окисник. Деякі сильні відновники можуть спалахувати при контакті з киснем або вологою повітря за відсутності джерела запалювання (металоорганічні сполуки, порошки лужних металів, борани (сполуки бору з воднем)). Деякі з них є такими сильними відновниками, що відновлюють водень в молекулі води:



Водень, що виділяється у таких реакціях, може займатися в результаті сильного розігріву реагуючих речовин.

Речовини, які бурхливо реагують з водою, не можна гасити водою та водовмісними вогнегасними розчинами.

Приклади розв'язання типових задач за темою 4.1.

Задача 1.

Розрахувати ступінь окиснення хрому в сполуці $K_2Cr_2O_7$.

Розв'язання:

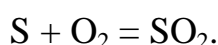
Ступені окиснення К та О дорівнюють відповідно +1 та -2. Враховуючи, що алгебраїчна сума ступенів окиснення атомів в молекулі дорівнює нулю, складемо рівняння: $2 \cdot (+1) + 2 \cdot x + 7 \cdot (-2) = 0$; $x = +6$.

Відповідь: ступінь окиснення хрому в сполуці дорівнює +6.

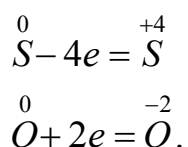
Задача 2.

Записати реакцію горіння сірки.

Розв'язання:



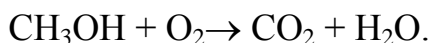
Сірка, яка має ступінь окиснення 0 (проста речовина), віддає чотири електрони, а атом кисню приєднує 2 електрони:



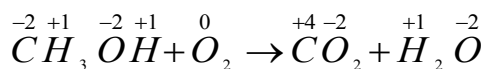
Задача 3.

Записати реакцію горіння метанолу CH_3OH .

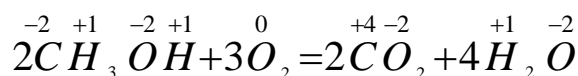
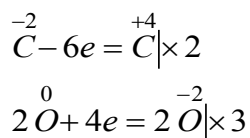
Розв'язання:



Розрахуємо ступені окиснення:



Ступені окиснення змінюють карбон та кисень:



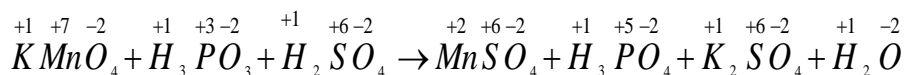
Задача 4.

Встановити коефіцієнти в рівнянні:

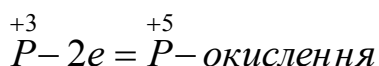
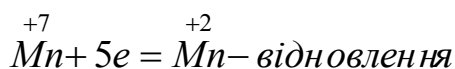


Роз'язання:

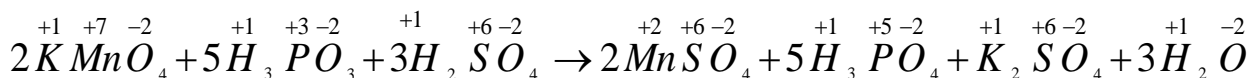
Визначити ступені окиснення елементів:



Ступінь окиснення змінюється у атомів Mn і P. Ці зміни можна виразити електронними рівняннями:

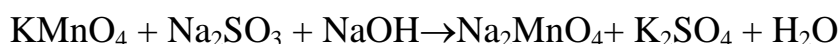


Кількість відданих, електронів повинна дорівнювати кількості прийнятих електронів. Для цього першу реакцію треба помножити на 2, другу - на 5 (+10 e та -10 e). Вносимо ці коефіцієнти в рівняння реакції. Коефіцієнти перед речовинами, атоми яких не змінюють ступінь окиснення, знаходимо шляхом підбору:



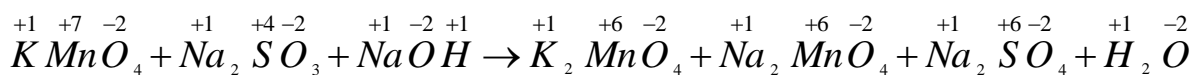
Задача 5.

Визначити продукти реакції та встановити коефіцієнти в рівнянні:

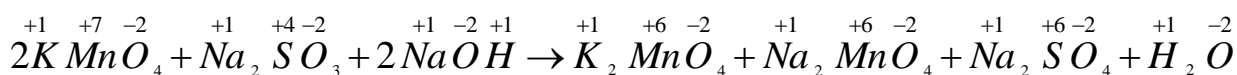
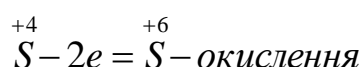
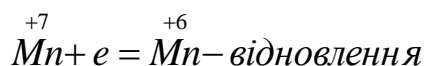


Роз'язання:

Визначити ступені окиснення елементів:



Ступінь окиснення змінюється у атомів Mn і S. Ці зміни можна виразити електронними рівняннями:



Завдання для самоконтролю за темою 4.1

Питання:

1. Охарактеризуйте процеси окиснення і відновлення.
2. Що називається окисником, а що – відновником? Які сполуки належать до типових окисників і до типових відновників.
3. В якому випадку атоми елементів можуть виявляти окисно-відновну двоїстість? У чому вона полягає? Наведіть приклади.
4. Які властивості в окисно-відновних реакціях виявляють атоми елементів у вищих, нижчих і проміжних ступенях окиснення?
5. У чому полягає сутність метода електронного балансу?
6. На які типи поділяються окисно-відновні реакції? Охарактеризуйте кожний тип, наведіть приклади.
7. До якого типу належить окисно-відновна реакція, в якій атоми елемента-окисника і атоми елемента-відновника входять до складу різних сполук?
8. Як називається окисно-відновна реакція, в якій атоми окисника і атоми відновника належать до одного елемента, але мають різні ступені окиснення і входять до складу різних сполук?
9. Як називається окисно-відновна реакція, в якій атоми окисника і атоми відновника належать до одного елемента, але мають різні ступені окиснення і входять до складу однієї сполуки?
10. Як називається окисно-відновна реакція, в якій атоми елемента-окисника елемента-відновника мають різні ступені окиснення, але входять до складу однієї сполуки?

Задачі:

1. Назвіть вищі і нижчі ступені окиснення для елементів: N, S, Cl, F, As.
2. Обчисліть ступені окиснення елементів у сполуках: NaNO_3 , Bi_2S_3 , H_5IO_6 , KMnO_4 , SOCl_2 , $\text{NbO}(\text{OH})_2$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$, NH_4NO_3 .
3. Обчисліть ступені окиснення елементів в йонах: SO_4^{2-} , NH_4^+ , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, NO_3^- , $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-}$, MnO_3^{2-} , TiO^{2+} .
4. Які процеси – окиснення чи відновлення – відбуваються під час таких перетворень:
 $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_2$; $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NO}_3^-$; $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ \rightarrow \text{FeS}$; $\text{KMnO}_4 \rightarrow \text{MnO}_3^{2-}$; $\text{PH}_4^+ \rightarrow \text{P}_2\text{O}_7^{4-}$; $[\text{Cr}(\text{OH})_6]^{3-} \rightarrow \text{CrSO}_4$; $\text{Cr}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{CrO}_4^{2-}$?
- 5-9. Закінчить рівняння реакцій, складіть електронний баланс, вкажіть окисник і відновник.



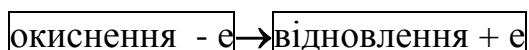


10. Обчисліть ступені окиснення елементів у сполуках: LiAsO_4 , LiAsO_3 , KCrO_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, K_2CrO_4 , KMnO_4 , K_2MnO_4 .

Тема 4.2 Електрохімічні процеси. Хімічні джерела струму. Електроліз

4.2.1 Електродні потенціали та ЕРС. Рівняння Нернста

В процесі протікання ОВР електрони переходять від одних атомів до інших. Такі процеси відбуваються по всьому об'єму системи або під час гетерогенних реакцій на поверхні розділу фаз речовин, що реагують. Електричний струм при цьому не виникає. Але якщо процеси окиснення та відновлення відокремити один від одного у просторі, то виникає електричний струм. Це можна зобразити схемою:



Такий просторовий розподіл можна здійснити в гальванічному елементі. Розглянемо спочатку процеси, що відбуваються на границі між металом (наприклад, цинком) і розчином, в якому є іони цього металу (рис.19).

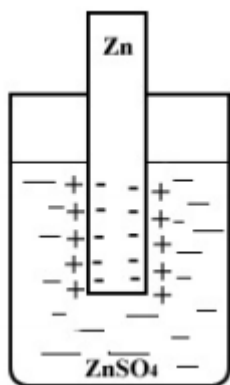


Рисунок 19–Подвійний електричний шар

У вузлах кристалічної ґратки цинку знаходяться іони цинку. Такі ж самі іони знаходяться (в гідратованому стані) в розчині. Кількість іонів, що переходять у розчин з поверхні металу в перший момент часу, перевищує кількість іонів, що осідає з розчину на поверхню металу. В такому випадку заряд металевої пластинки починає зменшуватися (стає негативним). Це, в свою чергу, підвищить швидкість осідання іонів металу з розчину на поверхню металу і знизить швидкість переходу іонів металу з пластинки в розчин. Через деякий час встановлюється

електрохімічна рівновага – кількість іонів, що лишають метал, дорівнює кількості іонів, що осідаються на поверхні металу з розчину. Потенціал, що виникає в такому випадку, називається **рівноважним електродним потенціалом** (надалі просто – електродним потенціалом). Потенціал залежить від природи металу, температури та концентрації іонів в розчині. Залежність електродного потенціалу(φ) від цих факторів відображається **рівнянням Нернста**:

$$\varphi_{Me} = \varphi_{Me}^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C_{Me^{n+}},$$

де φ° – стандартний електродний потенціал;
 R – газова стала (8.314 Дж/моль×К);
 T – температура, К;

n – заряд іона;

F – число Фарадея (96500 Кл/моль);

C – молярна концентрація (моль/л).

Значення стандартних електродних потенціалів наводяться в довідниках. В якісному вигляді ряд стандартних електродних потенціалів був розглянутий ще у шкільному курсі, де мав назву ряд активностей металів або ряд напруг. Нагадаємо, на які питання можна відповісти, за допомогою ряду напруг:

– в ряду напруг метали розташовані в послідовності зменшення їх активностей;

– більш активний метал витісняє менш активний метал з його солі;

– метали, що стоять в ряду напруг поперед гідрогену, витісняють його з розчинів кислот (виключення пов'язані з явищем пасивування).

В більшості випадків відповідні розрахунки проводяться за стандартної температури (298 К). В такому випадку рівняння Нернста має вигляд

$$\varphi_{Me} = \varphi_{Me}^o + \frac{0.059}{n} \ln C_{Me^{n+}}.$$

З рівняння Нернста добре можна з'ясувати сенс стандартного електродного потенціалу – стандартний електродний потенціал дорівнює потенціалу електрода при концентрації іонів в розчині яка дорівнює одиниці.

Якщо з'єднати два розчини між собою (електролітичним ключем), то виникне гальванічний елемент. Для того, щоб гальванічний елемент почав працювати, треба замкнути гальванічне коло, тобто з'єднати між собою два електроди провідником з електронною провідністю (металом). В такому разі електрони від негативного електричного полюса гальванічного елемента почнуть рухатися до позитивного полюса. Тобто гальванічний елемент почне виробляти електричну енергію завдяки процесам, що відбуваються на електродах. Однією з найважливіших характеристик гальванічного елемента є його електрорушійна сила (ЕРС). ЕРС дорівнює різниці потенціалів між позитивним та негативним полюсами гальванічного елемента.

Електрод, на якому відбувається процес окиснення, називається **анодом** (негативний полюс гальванічного елемента). Електрод, на якому відбувається процес відновлення, називається **катодом** (позитивний полюс гальванічного елемента). Природно, що різниця потенціалів катода та анода є ЕРС.

$$ЕРС = \varphi_k - \varphi_A$$

Розглянемо мідно-цинковий гальванічний елемент (рис.20)

Схему такого елемента записують таким чином:



Правила запису електрохімічної схеми такі: ліворуч записують анод, який позначають літерою А, далі записують знак полюса гальванічного елемента (-), потім позначається матеріал, з якого зроблено анод, після цього ставиться вертикальна риска, яка позначає границі поділу фаз (/). Далі записують формули речовин, що складають розчин, слідом йде позначення сольового містка, що з'єднує два розчини (//). Після цього записують формули речовин, що утворюють другий розчин, далі після знака (/) позначають матеріал другого електрода (катода). Запис закінчується знаком катода (+) та його скороченим позначенням (К).

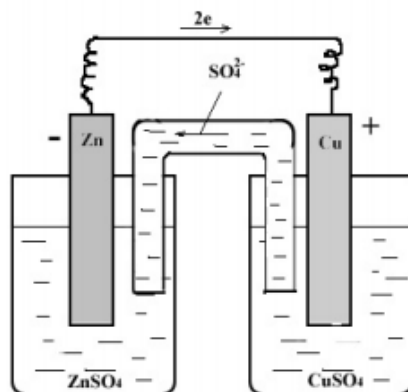
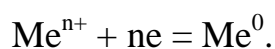


Рисунок 20 – Мідно-цинковий гальванічний елемент

Розглянемо роботу мідно-цинкового гальванічного елемента. Нехай концентрації іонів в розчинах, в які занурені електроди, в обох випадках дорівнюють одиниці. Потенціали електродів в такому випадку будуть дорівнювати стандартним електродним потенціалам $\varphi_{Cu/Cu^{2+}} = \varphi_{Cu/Cu^{2+}}^0 = 0.34V$, $\varphi_{Zn/Zn^{2+}} = \varphi_{Zn/Zn^{2+}}^0 = -0.76V$. Таким чином, мідний електрод буде позитивним полюсом гальванічного елемента, а цинковий електрод негативним полюсом гальванічного елемента. Електрорушійна сила гальванічного елемента буде дорівнювати різниці потенціалів між позитивним та негативним полюсами гальванічного елемента

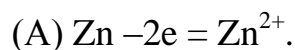
$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = 0.34 - (-0.760) = 1.10 \text{ В.}$$

У випадку, якщо зовнішнє електричне коло розімкнене, на кожному електроді встановиться електрохімічна рівновага між металічною пластинкою та йонами металу в розчині:

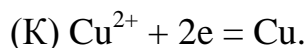


Після замкнення електричного кола електрони з цинкового електрода почнуть рухатися до мідного електрода. При цьому потенціал анода (Zn) стане менш негативним, а потенціал катода менш позитивним. Завдяки цьому

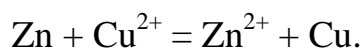
порушиться стан хімічної рівноваги, що виникла при розімкненому зовнішньому електричному колі. Згідно з принципом Ле-Шательє, система спробує встановити порушене становище рівноваги. Тобто на аноді позитивно заряджені іони Zn^{2+} почнуть переходити з поверхні пластинки до розчину:



Завдяки цьому процесу потенціал анода буде ставати більш негативним. На катоді йони міді з розчину будуть осідати на поверхні мідної пластинки:



При цьому потенціал катода буде збільшуватися. Але поки зовнішнє електричне коло буде замкнене, перехід електронів від анода до катода буде продовжуватися, відповідно будуть продовжуватися й електродні процеси. Сумарне рівняння реакції, що відбувається в мідно–цинковому гальванічному елементі, буде:



Електрична енергія в розглянутому гальванічному елементі виробляється завдяки цій реакції.

4.2.. Термодинаміка гальванічного елемента. Напрямок протікання окисно–відновних реакцій

ЕРС пов'язана зі зміною енергії Гіббса реакції, що відбувається в гальванічному елементі, рівнянням:

$$\Delta G = -nFE,$$

або для стандартних умов:

$$\Delta G^0 = -nFE^0,$$

де n – кількість електронів, що беруть участь у струмоутворюючій реакції, F – число Фарадея (96500 Кл/моль). Врахувавши, що

$$\Delta G^0 = -RT \ln K,$$

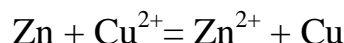
отримаємо:

$$\ln K = (nF/RT) E^0.$$

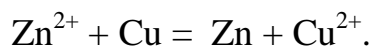
Це рівняння встановлює безпосередній зв'язок між константою рівноваги реакції, що відбувається в гальванічному елементі під час його роботи, та стандартною ЕРС цього елемента.

Постає питання, в якому напрямку протікає така реакція?

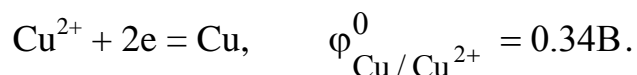
Розглянемо, як і раніше, процес роботи мідно-цинкового гальванічного елемента. В ньому може відбуватися реакція:



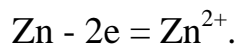
або зворотна реакція:



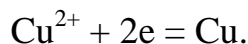
Для встановлення напрямку протікання реакції випишемо з довідника полуреакції та значення відповідних стандартних електродних потенціалів:



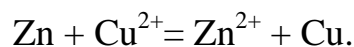
Стандартний потенціал мідного електрода значно більший, ніж цинкового. Це означає, що в гальванічному елементі цинк буде негативним полюсом гальванічного елемента, мідь – позитивним полюсом. Це, в свою чергу означає, що електрони в зовнішньому електричному колі будуть переміщатися від цинкового електрода до мідного. Тобто цинковий електрод буде виробляти електрони завдяки процесу:



На мідному електроді ці електрони будуть витрачатися на процес відновлення іонів міді:



Сумарне рівняння реакції буде мати вигляд:



Можна зробити висновок:

В гальванічному елементі окисно-відновна реакція самочинно відбувається в такому напрямку, при яком електрохімічна система з більш високим значенням потенціалу виступає в якості окисника, а з меншим значенням потенціалу в якості відновника.

Якщо реакція відбувається не в гальванічному елементі, а в розчині, її треба представити у вигляді двох напівреакцій. Окисником буде система з більшим значенням електродного потенціалу, відповідно відновником система з меншим значенням електродного потенціалу.

4.2.3 Хімічні джерела струму – гальванічний елемент, акумулятор, паливний елемент та їх застосування

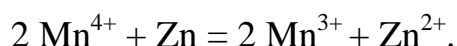
Хімічні джерела струму (ХДС) – це пристрої, в яких енергія окисно-відновних реакцій перетворюється безпосередньо на електричну. Основа хімічних джерел струму – **електроди**, які знаходяться в контакт з розчином чи розплавом електроліту. Дія ХДС заснована на просторовому розподілі окисних та відновних процесів. На **аноді** відбувається процес окиснення, на **катоді** – відновлення. В ХДС анод є негативним, а катод – позитивним полюсом електрохімічної системи.

Розрізняють три основних типи ХДС: *гальванічні елементи, акумулятори і паливні елементи*. Акумулятори являють собою електрохімічні системи, здатні до багаторазової регенерації (зарядження) при пропусканні через систему електричного струму від зовнішнього джерела в напрямку, протилежному до напрямку струму при розряді. Характерна особливість паливних елементів – подання окисника і відновника на електроди.

Найбільше практичне застосування знайшли сухі гальванічні елементи.

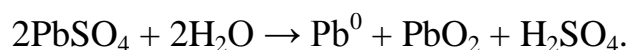
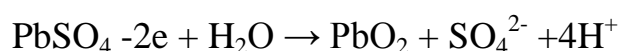
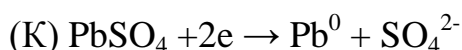
Типовим прикладом таких елементів є манганово-цинковий елемент стаканчикového типу (рис.21).

Дія елемента заснована на реакції :



Під час роботи цього елемента не виділяється ніяких газів чи рідин, елемент має невелику масу та зручний в користуванні. Гальванічні елементи знайшли широке застосування у різних електричних пристроях – портативних радіоприймачах, магнітофонах, калькуляторах, ліхтариках та інш. Вони використовуються в засобах мобільного зв'язку, в тому числі у пожежному зв'язку, в автономних пожежних сповіщувачах.

З акумуляторів частіше використовуються свинцеві (кислотні), кадмієво-нікельові та залізо-нікельові (лужні) акумулятори. Під час заряду кислотних акумуляторів відбуваються такі процеси:



Під час розряду йдуть зворотні процеси:

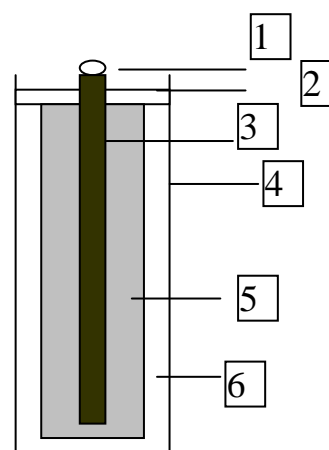
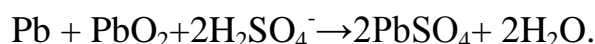


Рисунок 21 – Манганово-цинковий гальванічний елемент стаканчикového типу:

1 – контакт; 2 – ізоляція, 3 – вугільний стержень, 4 – цинковий стаканчик, 5 – паста NH_4Cl , 6 – пакет MnO_2



Свинцеві акумулятори знайшли широке застосування завдяки великій електричній ємності та великому строку дії. Їх недоліком є велика вага та виділення водню під час процесу зарядки. Свинцеві акумулятори широко використовуються як джерела струму в автомобілях. Різні типи акумуляторів використовуються в пожежних приймально-контрольних приладах, автономних пожежних датчиках та сповіщувачах.

Проблема перетворення хімічної енергії безпосередньо на електричну – одна з найбільш актуальних у науці та техніці. Вже багато років ведуться дослідження щодо використання енергії окисно-відновних реакцій горіння для безпосереднього одержання електричної енергії. Такі електрохімічні елементи прийнято називати паливними елементами. В якості палива можна використовувати вугілля, горючі гази, водень, в якості окисника – повітря чи кисень. Одним з паливних елементів, що знайшов практичне застосування, є воднево-кисневий паливний елемент. Принципова схема його приведена на рис.22. Він складається з дрібнопористих вугільних чи нікельових електродів (1), що занурені в лужний розчин електроліту (2). До електродів підводиться водень (3) та кисень (4), а з електродів відводяться продукти реакції (вода) (5).

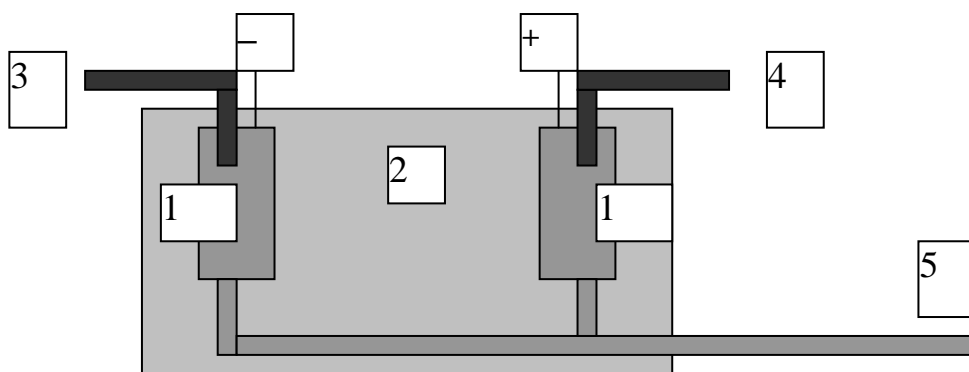
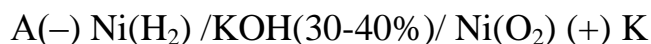
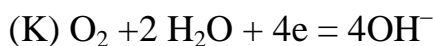
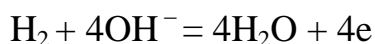


Рисунок 22 – Принципова схема воднево-кисневого паливного елемента.

Воднево-кисневий паливний елемент записується таким чином:



Під час його роботи відбуваються такі процеси:

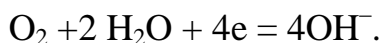


Сумарна реакція : $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$.

Основна перевага паливних елементів над іншими хімічними джерелами струму – це високий коефіцієнт корисної дії (в деяких випадках більше 90 %). Але паливні елементи достатньо складні в експлуатації, тому вони використовуються в основному в космічних дослідженнях.

В пожежній справі використовуються газоаналізатори, побудовані на електрохімічних підставах. Розрізняють газоаналізатори гальванічного, деполаризаційного та кулонометричного типу.

В газоаналізаторах гальванічного типу газову суміш пропускають над поверхнею електроліту лужного гальванічного елемента. У випадку наявності кисню в газовому середовищі в елементі виникає електрохімічна реакція, яка викликає зміну напруги на клеммах гальванічного елемента. Зміна потенціалу електрода однозначно пов'язана з концентрацією кисню в газі. Аналітичним сигналом у такому випадку є електродний потенціал. Найбільш прийнятною для таких аналізаторів є така потенціалутворююча реакція:



В газоаналізаторах деполаризаційного типу газова суміш проходить крізь електроліт, в який занурені два однакових електроди, що поляризуються від зовнішнього джерела. У випадку наявності кисню в суміші відбуваються електрохімічні реакції на електродах, що викликає зростання електричного струму, пропорційного до концентрації кисню в суміші. Аналітичним сигналом в такому випадку є сила струму.

Кулонометричні газові аналізатори використовуються в основному для визначення діоксиду сульфуру методом кулонометричного титрування.

4.2.4 Електроліз. Електродні процеси під час електролізу

В хімічних джерелах струму електрична енергія виробляється завдяки процесам, що відбуваються в електрохімічних системах. Ці процеси відбуваються самочинно. У випадку, якщо електричний струм пропустити через електрохімічну систему, в ній почнуть відбуватися процеси під дією електричної енергії. Ці процеси відбуваються не самочинно, а примусово: якщо зовнішнє джерело струму відключити, ці процеси припиняться.

Електроліз – це сукупність процесів, що відбуваються на електродах при протіканні постійного електричного струму через розчин або розплав електроліту.

Анод, як і у випадку гальванічного елемента, це електрод, на якому відбувається процес окиснення. При електролізі він має позитивний знак.

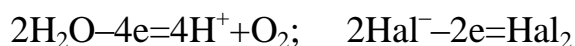
Катод – електрод, на якому відбувається відновний процес, має негативний знак. Знаки катоду та аноду для процесів електролізу зворотні, у порівнянні зі знаками електродів в хімічних джерелах струму. Це пояснюється тим, що при електролізі на електродах, з точки зору енергетики, йдуть протилежні, у порівнянні з хімічними джерелами, процеси – в першому випадку процеси примусові, в другому – самочинні.

На катоді, в першу чергу, відбуваються процеси, які характеризуються найбільш позитивним потенціалом. На аноді, в першу чергу, відбуваються процеси, що характеризуються найбільш негативним потенціалом. При електролізі водних розчинів, крім іонів розчиненої речовини, в електродних процесах можуть брати участь молекули води. Розглянемо окремо катодні та анодні процеси.

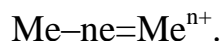
Катодні процеси. Послідовність розрядження іонів залежить від значень електродних потенціалів відповідних процесів. Чим менша величина електродного потенціалу, тим складніше йде процес. На катоді, в першу чергу, відновлюються катіони неактивних металів (тих, що в ряду стандартних електродних потенціалів стоять після водню). Катіони найбільш активних металів (від літію до алюмінію включно) не відновлюються на катоді. Метали середньої активності (після алюмінію – до водню) відновлюються на катоді разом з молекулами води:



Анодні процеси. Процеси, що відбуваються на аноді, залежать як від електроліту, так і від матеріалу анода. Розрізняють розчинні (активні) аноди (Cu, Ag, Zn, Ni та інш.) і нерозчинні (інертні) (Pt, графіт). У випадку активних анодів крім процесів окиснення молекул води або аніонів:



може мати місце окиснення матеріалу анода



На аноді найбільш ймовірним є процес, стандартний потенціал якого є найбільш негативним. У випадку інертного анода у більшості випадків окиснюються аніони безкисневих кислот (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}). Якщо в розчині є тільки іони кисневмісних кислот (і F^-) то окиснюються молекули води.

4.2.5 Закони Фарадея

Кількісні закони електролізу були сформульовані у 30 роках XIX сторіччя англійським вченим М. Фарадеєм.

Перший закон Фарадея:

Маса речовини, що виділяється на електроді під час електролізу, пропорційна кількості електрики, яка пройшла крізь розчин:

$$m = k \cdot Q,$$

де Q – кількість електрики (Кл). У випадку сталого струму ($I = \text{const}$)
 $Q = I \cdot t.$

$$m = k \cdot I \cdot t,$$

де t – час (с).

Другий закон Фарадея:

Однакові кількості електрики, що проходять крізь розчини різних електродитів, під час електролізу виділяють еквівалентні кількості речовин.

Другий закон Фарадея можна виразити рівнянням:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M(e)_1}{M(e)_2},$$

де $M(e)$ – молярні маси еквівалентів. Для електрохімічних процесів:

$$M(e) = M/n,$$

де n – кількість електронів, необхідна для утворення 1 моль речовини на електродах

У разі проходження крізь електродит 96500 кулонів електрики, виділяється один еквівалент будь-якої речовини. Цю кількість електрики називають “фарадеєм” і позначають літерою F .

На основі двох законів Фарадея можна записати рівняння, що дозволяють розрахувати масу або об’єм (для газів), які виділяються на електродах під час електролізу:

$$m = \frac{MIt \omega}{nF}; V_0 = \frac{22,4It \omega}{nF},$$

ω - вихід за струмом (якщо нема побічних процесів $\omega = 1$).

Під час електролізу на катоді відбувається процес відновлення, а на аноді процес окислення. Якщо змінювати напругу під час електролізу, можна збільшувати чи зменшувати окисню та відновню здатність катоду та аноду. Тобто можна говорити, що анод – це окисник зі змінною силою, а катод, відповідно, відновник зі змінною силою. Звідси випливає висновок, що найбільш сильним окисником є анод, а найбільш сильним відновником – катод.

На аноді можна окиснювати такі речовини, які звичайними окисниками не окиснюються. Наприклад, під час електролізу розплаву якогось фториду на аноді можна окиснити фторид – іони. Відповідно під час електролізу розплаву солей літію на катоді можна відновити іони літію. Виникає питання, чому наведені вище процеси не можна здійснити в разі електролізу водних розчинів відповідних солей. Для відповіді на це питання треба врахувати, що на електродах, в першу чергу, відбуваються такі процеси, які потребують менших енергетичних витрат. Катодне відновлення та анодне окиснення води відбувається легше, ніж відновлення та окиснення іонів літію та флуору. Тому в наведених вище прикладах на катоді та аноді будуть відновлюватися молекули води. Роль розчиненої речовини полягає в підвищенні електропровідності розчину.

Для того, щоб виключити з процесу електролізу молекули води, проводять електроліз розплавів. В такому випадку на електродах можуть відновлюватися речовини, що не відновлюються під час електролізу водних розчинів.

Наприклад, під час електролізу розчину KF на електродах виділяються водень та кисень. У випадку електролізу розплаву KF на електродах виділяються калій та фтор:



4.2.6 Практичне застосування електролізу

Процес електролізу знайшов широке застосування у промисловості. За допомогою електролізу одержують багато речовин : лужні та лужно-земельні метали, алюміній, флуор, хлор, кисень, луѓи, органічні речовини та інш. Деякі метали очищують за допомогою процесу електролізу (наприклад, рафінування міді). Нанесення металічних покриттів (декоративних, захисних), які проводять методом електрохімічного відновлення, має назву гальваностегія. Цей метод особливо розповсюджений в машинобудуванні та електронній промисловості.

Широко застосовується також процес одержання копій за допомогою електролізу – **гальванопластика**. Розроблені та впроваджені у виробництво також процеси електрохімічного полірування та свердління металів. На ці процеси не впливають такі фактори, як твердість металів, тому їх використовують при обробці дуже твердих матеріалів, які важко піддаються механічній обробці.

Деякі електрохімічні виробництва мають високу пожежонебезпечність. Так, одержання лужних та лужно-земельних металів методом електролізу є пожежонебезпечним завдяки високій реакційній здатності цих металів. Особливо небезпечний контакт цих металів з водою, який може привести до вибуху.

У всіх електролізних виробництвах є спільна риса – під час промислового електролізу використовується велика сила струму (тисячі ампер). Це викликає у випадку поганих електричних контактів чи інших несправностей обладнання появу таких джерел запалення, як електричні дуги, електричні іскри, нагріті дроти. Це підвищує вимоги до протипожежного стану електролізних виробництв.

Приклади розв'язання типових задач за темою 4.2

Задача 1.

Розрахуйте електродний потенціал магнію у розчині його солі при концентрації іонів $Mg^{2+} = 0,01$ моль/л.

Розв'язання:

Проводимо розрахунки за формулою Нернста

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{0,059}{n} \lg C = -2,36 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-1} = \\ &= -2,36 - 0,029 = -2,389 \text{ В.} \end{aligned}$$

Відповідь: $-2,389 \text{ В.}$

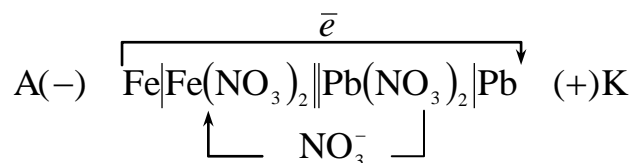
Задача 2.

Складіть схему залізо-свинцевого гальванічного елемента, напишіть рівняння електродних реакцій, розрахуйте наближене значення його ЕРС

$$(E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = 0,44 \text{ В}; E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}}^0 = 0,13 \text{ В})$$

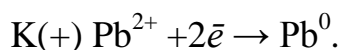
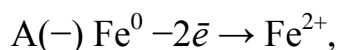
Розв'язання:

Згідно розташуванню металів у ряду напруг Fe є анодом, Pb – катодом. Схема гальванічного елемента має вигляд



Солі металів $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ і $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ повинні бути розчинними. Це перевіряють за таблицею розчинності.

Електродні реакції:



Розрахунок ЕРС:

$$\text{ЕРС} = E_{\text{Pb}}^0 - E_{\text{Fe}}^0 = -0,13 - (-0,44) = 0,31 \text{ В.}$$

Відповідь: 0,31 В

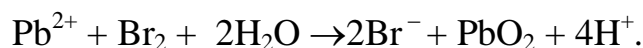
Задача 3.

В якому напрямку буде відбуватися реакція?

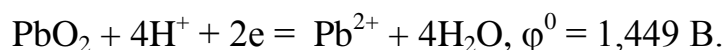
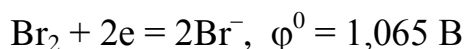


Розв'язання:

По-перше, запишемо реакцію в іонному вигляді:



За допомогою таблиці стандартних електродних потенціалів розіб'ємо цю реакцію на дві напівреакції (які в довідниках всі приведені в форм процесу відновлення):

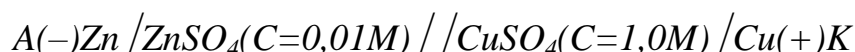


Потенціал другої напівреакції більший, ніж першої, тому вона буде виступати в якості окисника, тобто так, як записана. Перша напівреакція буде виступати в якості відновника, тобто вона буде відбуватися в зворотному напрямку, у порівнянні з тим, як вона записана в таблиці стандартних електродних потенціалів. Це означає, що напрямок реакції буде зворотним до реакції, записаної в умовах задачі:



Задача 4.

Розрахувати ЕРС гальванічного елемента:



Напишіть рівняння реакції, що відбувається в гальванічному елементі.

Розв'язання:

Значення електродного потенціалу визначається за рівнянням Нернсту:

$$\varphi = \varphi^\circ + RT/(nF) \ln [\text{Me}^{n+}],$$

де φ° - стандартний електродний потенціал, В;
 R - газова стала, Дж/(моль×К);
 T - температура, К;
 F - стала Фарадея, Кл/моль;
 n - кількість електронів, що приймає участь в електродних реакціях;
 $[\text{Me}^{n+}]$ - концентрація іонів металу, моль/л.

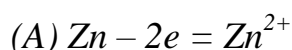
$$\varphi(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = \varphi^\circ(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) + (0,059/2) \lg 0,01 = -0,819 \text{ В}.$$

$$\varphi(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) = \varphi^\circ(\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}) + (0,059/2) \lg 1 = +0,337 \text{ В}.$$

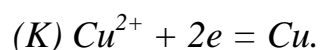
ЕРС (E) визначається різницею електродних потенціалів катоду та аноду:

$$E = \varphi(K) - \varphi(A) = 0,337 - (-0,819) = 1,156 \text{ В}.$$

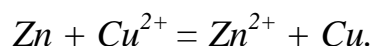
На аноді відбувається окислювальний процес:



На катоді відбувається відновний процес:



Сумарне рівняння реакції буде мати вигляд:

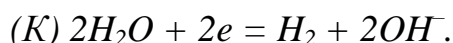
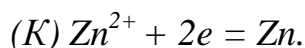


Задача 5.

Скільки і яких речовин вилучиться на електродах при електролізі розчину сульфату цинку з інертними електродами, якщо протягом 1 години пропущено струм силою 5 А? Вихід по струму металу на катоді 50 %, вихід по струму газу на аноді 100%.

Розв'язання:

На катоді перебігають такі реакції:



На аноді вилучиться кисень



Маса речовин, що утворюється при електролізі, визначається законом Фарадея: $m = m(e)It \omega / F$,

де m - маса вилученої речовини, г;

$m(e)$ - молярна маса еквіваленту речовини, г/моль;

I - сила струму, А;

t - тривалість електролізу, с;

F - стала Фарадея, Кл/моль;

ω - вихід за током.

$m(e)(\text{Zn}) = A(\text{Zn})/2 = 65,4/2 = 32,7$ г/моль; $m(e)(\text{O}) = A(\text{O})/2 = 16/2 = 8$ г/моль;

$m(e)(\text{H}) = A(\text{H})/1 = 1$ г/моль.

$m(\text{Zn}) = 32,7 \cdot 5 \cdot 3600 \cdot 0,5 / 96500 = 3,05$ г; $m(\text{H}) = 1 \cdot 5 \cdot 3600 \cdot 0,5 / 96500 = 0,093$ г.;

$m(\text{O}) = 8 \cdot 5 \cdot 3600 / 96500 = 1,49$ г.

Завдання для самоконтролю за темою 4.2

Питання:

1. Від яких факторів залежить маса речовини, що утворюється на електродах під час електролізу?

2. Що таке електрохімічний і хімічний еквіваленти?

3. Виведіть формулу обчислення електрохімічного еквівалента за молярною масою речовини?

4. У чому полягає фізичний сенс постійної Фарадея.

5. Виведіть формулу для обчислення часу електролізу, що знадобиться для виділення визначеної маси речовини на електроді під час проходження електричного струму певної сили.

6. Виведіть формулу для обчислення сили струму за відомою масою речовини, що виділяється на електроді, і часом проведення електролізу.

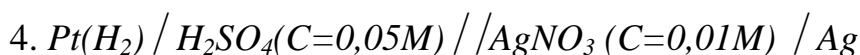
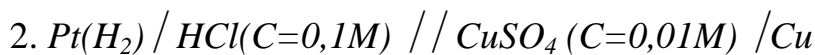
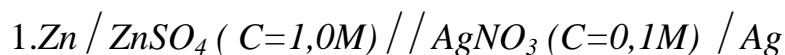
7. Закони Фарадея. Стала Фарадея.

8. Електрохімічний еквівалент і його розрахунок.

9. Що таке вихід за струмом?
 10. Причини відхилень від законів Фарадея.

Задачі:

1-5. Визначте ЕРС гальванічного елементу. Запишіть рівняння реакцій, що відбуваються під час роботи гальванічного елементу.



6. При електролізі розчину мідного купоросу за 2 години на катоді вилучилось 2,24 г міді. Чому дорівнює сила струму? Запишіть катодні та анодні процеси?

7. Електричний струм силою 5 А проходить крізь розчин сірчаної кислоти. Розрахувати об'єми газів (н.у.), які вилучаться на електродах за 1 годину.

8. При електролізі розчину $AgNO_3$ за 2 години на катоді вилучилось 5 г срібла. Чому дорівнює сила струму? Запишіть катодні та анодні процеси?

9. Складіть схеми електролізу водного розчину хлориду цинку, якщо анод: а) цинковий, б) вугільний.

10. При електролізі розчину нітрату срібла на катоді вилучилось 10 г срібла. Яка кількість електрики пропущена крізь розчин?

Тема 4.3 Корозія металів

4.3. 1 Основні поняття. Основні типи корозії

Корозія – це руйнування металів внаслідок їх хімічної або електрохімічної взаємодії з навколишнім середовищем. Слово “корозія” походить від латинського слова **corrode** – роз’їдати. Втрати від корозії щорічно складають в цілому світі сотні мільярдів доларів. Щорічно корозійно руйнується понад 10 % обсягу виготовленої сталі. Основні збитки від корозії обумовлені виходом з ладу металоконструкцій, ціна яких значно перевищує ціну металу, що був використаний при їх виготовленні. Крім терміну “корозія”, застосовується термін **ржавіння**. Він відноситься тільки до корозії заліза та деяких сплавів на основі заліза. Термін “корозія” є більш загальним і відноситься до всіх металів.

Причиною корозії є термодинамічна нестійкість металів по відношенню до кисню і вологи повітря. Так, зміна енергії Гіббса реакції:



для більшості металів менша за 0. Але деякі метали (Al, Ti, Ni, Cr, Cu) кінетично стійкі по відношенню до кисню повітря (швидкість корозії близька до нуля).

Є багато класифікацій типів корозії за різними ознаками (рис. 23).

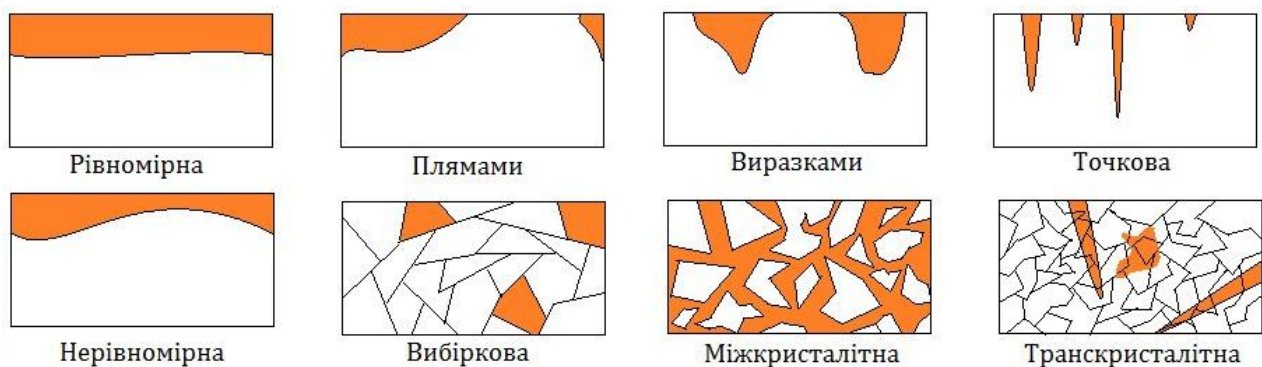


Рисунок 23 – Типи корозійних руйнувань

Найбільш поширені класифікації типів корозії за такими ознаками:

- за механізмом процесу;
- за умовами протікання;
- за характером корозійних пошкоджень.

За механізмом процесу розрізняють такі типи корозії:

- хімічний;
- електрохімічний;
- електричний;
- біологічний.

За умовами протікання розрізняють такі типи корозії:

- атмосферний;

- морський;
- ґрунтовий;
- високотемпературний.

За характером корозійних пошкоджень розрізняють такі типи корозії:

- суцільний;
- місцевий.

Суцільна корозія охоплює всю поверхню металу. Місцева характеризується локальними пошкодженнями у вигляді плям, цятток, виразок або виникає на межі кристалів (міжкристалітна).

4.3.2 Хімічна корозія. Вплив високих температур на корозію металів та стійкість металевих конструкцій.

“Хімічною корозією” називається руйнування металу при прямій взаємодії з окисником (у більшості випадків – з киснем повітря). Хімічна корозія відбувається на поверхні металу без виникнення електричного струму в системі.

Головний фактор, що впливає на процес хімічної корозії, – властивості оксидної плівки, що утворюється на поверхні металу або сплаву. Якщо плівка, що утворилася на поверхні металу, суцільна та не є проникною для молекул кисню, то така плівка захищає метал від корозії. Суцільність плівки оцінюють за допомогою **критерію Пілліга – Бедвордса**.

Захисними властивостями володіють плівки на поверхні таких металів, для яких відношення молярного об'єму оксиду до об'єму металу, з якого утворився цей оксид, знаходиться в межах $1 < 2,5$

$$1 < V_{\text{окс}}/nV_{\text{Me}} < 2,5$$

Розрахунки та досвід показують, що більшість металів (крім лужних та лужно-земельних) мають суцільні плівки.

Властивості плівки мають велике значення при визначенні здатності металів до займання – метали з плівками, що мають погані захисні властивості, легко займаються та інтенсивно горять.

З підвищенням температури швидкість процесу корозії збільшується.

Тому в умовах пожежі більшість конструкційних матеріалів інтенсивно кородують. Але вплив високих температур не обмежується тільки підвищенням швидкості корозії. За високих температур погіршуються механічні властивості більшості конструкційних металів, що може призвести до руйнування конструкцій, з яких вони побудовані. Тому треба розрізняти поняття жаростійкості та жароміцності. Жаростійкість – це здатність металу

чинити опір корозії під дією підвищених температур. Жароміцність – це здатність металу підтримувати свої механічні властивості.

Розрахунки показують, що плівки на поверхні заліза мають захисні властивості. Чому ж тоді залізо за звичайних умов здатне до корозії? Виявляється, що залізо в сухому повітрі за звичайних умов не кородує, а за наявності вологи корозія заліза відбувається за іншим механізмом – електрохімічним, при якому утворюються інші за складом плівки.

4.3.3 Електрохімічна корозія

При контакті металу з електропровідним середовищем (у більшості випадків – з вологою повітря) корозія відбувається за електрохімічним механізмом. Основними умовами виникнення електрохімічної корозії є:

- контакт металу з електропровідним середовищем;
- електрохімічна неоднорідність поверхні металу.

Простішим випадком електрохімічної неоднорідності металу є вкраплення в основний метал іншого металу. В такому випадку утворюється гальванічний елемент, який називають гальванопарою. Розглянемо приклад, коли в основний метал – залізо вкраплені частки іншого металу – міді; метал знаходиться в середовищі соляної кислоти. (рис.24). Гальванічний елемент, що утворився, можна, зобразити схемою:



Анодом буде більш активний метал залізо, катодом – менш активний метал – мідь. Запишемо катодний, анодний процеси та сумарну реакцію:

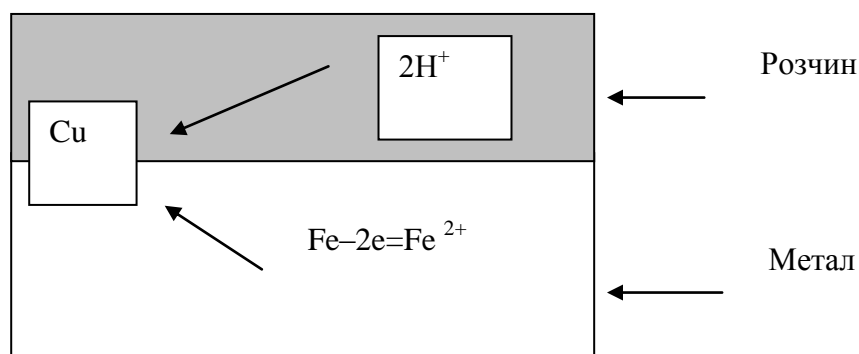
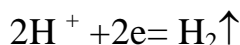
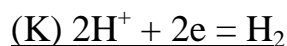
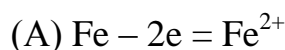
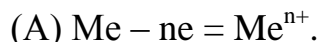


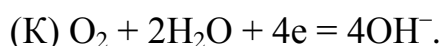
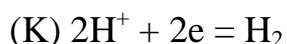
Рисунок 24 – Корозія заліза з вкрапленнями міді в розчині HCl

Умови виникнення електрохімічної неоднорідності виконуються для більшості металів і сплавів. Так, наприклад, сталі (сплави заліза та вуглецю) складаються з декількох фаз. Однією з фаз буває карбід заліза. Залізо та карбід заліза мають різні електрохімічні властивості, тобто при контакті з електропровідним середовищем на них виникають різні електродні потенціали. На поверхні такого металу виникає багато катодних і анодних ділянок, і його можна розглядати як багатоелектродний мікроелемент.

Процес електрохімічної корозії являє собою сукупність двох взаємозв'язаних реакцій – анодної та катодної. Більш активний метал – анод – буде окислюватися:



На менш активному металі буде відбуватися процес відновлення окисника. У більшості випадків в якості окисників виступають кисень повітря або іони гідрогену (у випадку кислого середовища):



4.3.4 Методи захисту від корозії

Для нормальної експлуатації металевих конструкцій обов'язково приймати засоби щодо їх захисту від корозії. Протикорозійний захист допомагає зберегти великі гроші. Протикорозійні заходи необхідно планувати під час проектування. До таких заходів входить правильний підбір матеріалів і засобів захисту від корозії. Суттєву роль грає вибір раціонального способу виготовлення металоконструкцій в протикорозійному відношенні: щоб не було місць накопичення вологи, було менше щілин, зазорів та небажаних контактів металів. Для захисту від корозії використовуються різноманітні методи:

- нанесення захисних покриттів (фарби, лаки, інші метали);
- створення штучних захисних плівок (анодування);
- використання корозійностійких сплавів;
- зміна властивостей середовища (використання інгібіторів корозії).

Найбільш надійним методом боротьби з корозією є виготовлення обладнання, машин та будівельних конструкцій з корозійностійких матеріалів. Деякі метали є або термодинамічно стійкими до корозії (золото, платина), або на їх поверхні утворюються стійкі плівки як в сухому, так і у вологому повітрі (хром, нікол, титан). Метали з останньої групи в концентрованих розчинах окисників руйнуються значно менше, ніж в розведених розчинах. В такому випадку говорять про пасивацію металів. Зниження швидкості корозії відбувається в результаті утворення на поверхні металу плівок, які гальмують анодний процес. Здатність металу до пасивації залежить від властивостей металу. Найбільш здатними до пасивації є такі метали: хром, нікол, титан, алюміній. Такі метали пасивуються значно легше, ніж залізо, тому при їх введенні до залізо-карбонівих сплавів утворюються сплави, стійкість яких близька до стійкості легуючого елемента. Загальна назва таких сплавів – нержавіючі сталі.

Метал або сплав, що знаходиться в пасивованому стані, може знов стати активним. Процес переходу металу з пасивованого стану в активний називається активацією. Активацію можуть викликати відновники (Na_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) або деякі іони (H^+ , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-}).

З іншого боку, існують такі речовини, які гальмують процес корозії. Вони називаються інгібіторами корозії. Інгібітори адсорбуються на поверхні металу і гальмують протікання катодного або анодного процесів. До анодних інгібіторів відносяться хромати, нітрити, фосфати і силікати лужних металів. Наприклад, в системах опалення будинків в гарячу воду додають силікат натрію. До найбільш поширених інгібіторів – органічних речовин відноситься уротропін (сухий спирт). Його додають в розчини для зняття накипу з поверхні залізних сплавів (парових котлів, труб, чайників).

Але найбільш поширеним способом захисту від корозії є покриття металів лаками та фарбами. Більшість лаків та фарб мають в якості одного з компонентів літкий органічний розчинник, який робить процес виробництва фарб і саме фарбування пожежонебезпечним.

Досить ефективними методами захисту від корозії є протекторний захист. **Протекторний захист** – це захист основного металу від корозії шляхом його електричного контакту з більш активним металом. При цьому утворюється гальванопара, в якій протектор виступає в якості анода, а основний метал – в якості катоду (дивись попередній приклад гальванопари Zn–Fe). Протектор під час роботи такої гальванопари буде окислюватися, а основний метал буде виступати в якості катода. Основний метал почне окислюватися тільки після того, як протектор повністю окислиться. За допомогою протекторів захищають корпуси морських судів, труби, що знаходяться під землею. В якості протекторів використовують сплави магнію, цинку або алюмінію.

Інколи виникає питання, чому в якості протектора не використовують метали більш активні, ніж магній? Це пояснюється тим, що метали більш активні, ніж магній, інтенсивно реагують з киснем та вологою.

Одним з варіантів методу протекторного захисту є покриття металу більш активним металом. У такому випадку, поки покриття не розчиниться, основний метал буде захищено від корозії.

Останнім часом широко застосовується електрохімічний захист. Розрізняють два види електрохімічного захисту: катодний та анодний захист. Катодний захист найбільш поширений вид електрохімічного захисту. Його використовують для боротьби з корозією сталі, міді, латуні та алюмінію в умовах не сильно агресивних середовищ. Катодну поляризацію металу здійснюють шляхом його приєднання до негативного полюса джерела електричного струму. Позитивний полюс джерела електричного струму приєднують до допоміжного електрода, який буде виступати в якості анода. Анод під час роботи руйнується.

Метали, які здатні добре пасивуватися, можна захищати за допомогою анодного захисту: метал, який треба захистити, приєднують до позитивного полюса джерела струму. В деякому інтервалі потенціалів метал пасивується і корозійний процес гальмується.

4.3.5 Вплив факторів, що виникають під час пожежі, на корозію

Під час пожежі завдяки суттєвому нагріванню металокопструкцій, значно прискорюється газова корозія металів, яка відбувається за хімічним механізмом. А підвищення температури впливає не тільки на корозію металу, а й на його механічні характеристики. Тому треба розрізняти поняття жаростійкості та жароміцності.

Жаростійкість – це здатність металу чинити опір корозії за високих температур. **Жароміцність** – це здатність металу підтримувати свої механічні властивості за високих температур. Часто під час пожежі відбувається руйнування металевих копструкцій завдяки погіршенню їх механічних властивостей, а не корозії металу.

Після гасіння пожежі металеві копструкції, які знаходилися під впливом високих температур, піддаються прискореній корозії, завдяки руйнуванню поверхневих захисних покриттів, попаданню вологи у важкодоступні місця. За наявності вологи процес корозії металів значно прискорюється, завдяки тому, що корозія починає відбуватися за електрохімічним механізмом. Особливо процес корозії прискорюється, якщо при гасінні були використані різні хімічні засоби пожежогасіння: порошки, піни, фреони. В такому випадку у воду потрапляють різні речовини, які можуть виступати в якості активаторів корозії. Активаторами електрохімічної корозії можуть виступати іони Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} . Ці іони входять до складу вогнегасних порошків і хімічних піл. Особливо підвищується швидкість корозії, якщо до води потрапляють кислоти. Хлорводнева кислота, наприклад, утворюється при горінні деяких платмас та термічного розкладання фреонів.

Можливість суттєвого корозійного впливу на пожежну техніку та обладнання треба мати на увазі при роботі з різними хімічними засобами пожежогасіння. Для зменшення корозійного впливу цих засобів на пожежну техніку та обладнання треба виконувати інструкції до її експлуатації

Приклади розв'язання типових задач за темою 4.3

Задача 1.

Чи володіє захисними властивостями оксидна плівка на поверхні металічного натрію?

Розв'язання:

На поверхні металу відбувається реакція:



Розрахуємо об'єми 1 моля оксиду натрію та двох молей натрію:

$$V_{\text{окс}} = m_{\text{окс}}/\rho_{\text{окс}} = (23 \cdot 2 + 16)/2,27 = 27,3 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{Na}} = m_{\text{Na}}/\rho_{\text{Na}} = 23 \cdot 2/0,97 = 49,4 \text{ см}^3.$$

Розрахуємо критерій Пілліга – Бедвордса:

$$V_{\text{окс}} / nV_{\text{Na}} = 27.3/49.4 = 0.55.$$

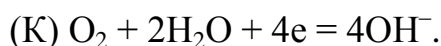
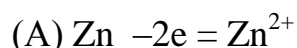
$V_{\text{окс}} / nV_{\text{Na}} < 1$, тобто плівка на поверхні металічного натрію не суцільна, вона не володіє захисними властивостями.

Задача 2.

Записати схему гальванопари Zn–Fe у вологому середовищі, а також катодний та анодний процеси.

Розв'язання:

Стандартні потенціали цинку та заліза дорівнюють $\varphi(\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}) = -0,76 \text{ В}$ і $\varphi(\text{Fe}/\text{Fe}^{2+}) = -0,44 \text{ В}$. Цинк (більш активний метал) буде анодом, а залізо – катодом.



Як можна побачити з наведеного прикладу, при контакті заліза та цинку і в за наявності окислюватися буде цинк, а залізо буде зберігатися недоторканим.

Задача 3.

Як відбувається корозія заліза, покритого міддю а) у вологому середовищі; б) в кислому середовищі, якщо це покриття пошкоджено?

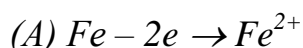
Розв'язання:

При контакті двох металів, що знаходяться в електропровідному розчині, виникають гальванопари:

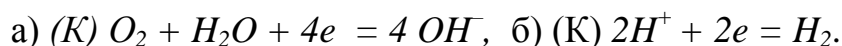
а) у вологому повітрі: $A(-)\text{Fe} / \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2 / .\text{Cu}(+)\text{K}$;

б) у кислому середовищі: $A(-)\text{Fe} / \text{H}_2\text{O}, \text{H}^+ / .\text{Cu}(+)\text{K}$.

Більш активний метал - залізо буде в обох випадках окислюватися:



Менш активний метал — мідь буде грати роль катода, на якому проходять такі процеси:



Таким чином, менш активний метал – мідь не захищає більш активний метал – залізо у разі пошкодження мідного покриття.

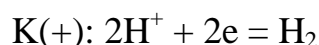
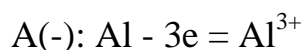
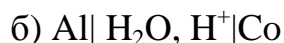
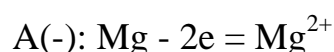
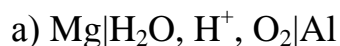
Задача 4.

Яке металічне покриття називається анодним і яке – катодним? Яки з приведених нижче металів можуть виступати в якості анодних і катодних покриттів для виробу з Al, що знаходиться: а) у вологому повітрі, яке містить кислі гази – CO_2 і SO_2 ; б) у сильно кислому безповітряному середовищі: Mg,

Ni, Cr, Be, Co, Cu ? Наведіть по одному прикладу повних характеристик корозійних пар різних типів.

Розв'язання:

Анодним є покриття із металу, що має менший потенціал ніж потенціал металу виробу, а у металу катодного покриття потенціал навпаки більший ніж потенціал металу виробу. Тому анодними покриттями для алюмінія будуть: Mg і Be; При пошкодженні анодного покриття кородує метал покриття. Катодними будуть - Cr, Co, Ni, Cu. Приводимо повну характеристику двох корозійних пар різних типів, що утворюються при порушенні шару покриття:

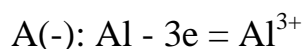
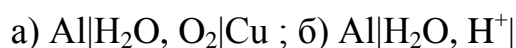


Задача 5.

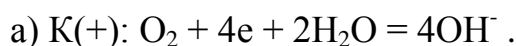
Алюміній склепано з міддю. Який з металів буде руйнуватися, якщо ці метали знаходяться: а) у вологому повітрі; б) у безкисневому електроліті з $\text{pH} < 7$? Наведіть повні характеристики утворених корозійних пар.

Розв'язання:

Алюміній має менше значення стандартного електродного потенціалу, тому він буде виконувати роль аноду в корозійних парах і руйнуватись:



У нейтральному середовищі (а) потенціали водневого і кисневого електродів будуть дорівнювати $-0,41$ та $0,82$ В відповідно. Тому на катоді в цьому випадку буде відновлюватись кисень:



На катоді у другому випадку більший потенціал буде у катіона гідрогену в кислоті ніж в воді (≥ 0 і $-0,41\text{В}$ відповідно). Тому



Завдання для самоконтролю за темою 4.3

Питання:

1. Що таке корозія та окиснення? Яка між ними різниця?
2. Які відомі основні типи корозії за механізмом процесу?
3. Сформулювати умови сплошності оксидних плівок на поверхні металів.
4. Який тип корозії виникає під час пожежі?
5. Які умови протікання корозії за електрохімічним механізмом?
6. За якими правилами записують гальванопари, що утворюються при контакті металу з електропровідним середовищем?
7. Який з двох металів гальванопари буде анодом, а який – катодом?
8. Які методи захисту від корозії вам відомі?
9. Сформулюйте правила, за якими обираються метали для протекторного захисту.
10. Пояснити зв'язок корозії з виникненням надзвичайних ситуацій.

Задачі:

1. Чи має захисні властивості оксидна плівка на поверхні натрію? Густина натрію та його оксиду складають 970 і 2270 кг/м³ відповідно.
2. Чи має захисні властивості оксидна плівка на поверхні кальцію? Густина кальцію та його оксиду складають 1540 і 3400 кг/м³ відповідно.
3. Чи має захисні властивості оксидна плівка на поверхні магнію? Густина магнію та його оксиду складають 1740 і 3580 кг/м³ відповідно.
4. Чи має захисні властивості оксидна плівка (FeO) на поверхні заліза? Густина заліза та його оксиду складають 7874 і 5700 кг/м³ відповідно.
5. Чи має захисні властивості оксидна плівка на поверхні нікелю? Густина нікелю та його оксиду складають 970 і 2270 кг/м³ відповідно.
6. Як відбувається корозія заліза під час контакту з нікелем: а) в нейтральному, б) у кислому розчинах? Складіть схему гальванопари, а також запишіть рівняння процесів, що відбуваються на катоді та аноді.
7. Як відбувається корозія алюмінію під час контакту з нікелем: а) в нейтральному, б) у кислому розчинах? Складіть схему гальванопари, а також запишіть рівняння процесів, що відбуваються на катоді та аноді.
8. Як відбувається корозія магнію під час контакту з свинцем: а) в нейтральному, б) у кислому розчинах? Складіть схему гальванопари, а також запишіть рівняння процесів, що відбуваються на катоді та аноді.
9. Як відбувається корозія цинку під час контакту з міддю: а) в нейтральному, б) у кислому розчинах? Складіть схему гальванопари, а також запишіть рівняння процесів, що відбуваються на катоді та аноді.
10. Як відбувається корозія міді під час контакту з нікелем: а) в нейтральному, б) у кислому розчинах? Складіть схему гальванопари, а також запишіть рівняння процесів, що відбуваються на катоді та аноді.

ЛАБОРАТОРНА РОБОТА ЗА РОЗДІЛОМ 4

Лабораторна робота № 5

Тема: Окисно-відновні реакції

Мета роботи: дослідження окисно-відновних властивостей речовин, засвоєння методики складання рівнянь окисно-відновних реакцій.

Теоретична частина

Окисно-відновними реакціями називаються реакції, що протікають із зміною ступеня окиснення елементів, які входять до складу реагуючих речовин. **Ступінь окиснення** – це умовний заряд атома в молекулі, розрахований, виходячи з припущення, що молекула складається з іонів. Правило для розрахунків ступеня окиснення – алгебраїчна сума ступенів окиснення атомів в молекулі дорівнює нулю. Зміна ступеню окиснення пов'язана з перебігом електронів або зміщенням електронних пар.

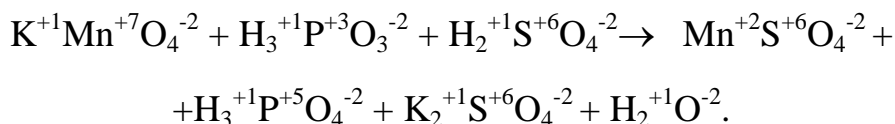
Окиснення – це процес віддачі електронів часткою, а **відновлення** – приєднання електронів. Частки, які віддають електрони, є **відновниками**, в процесі реакції вони окиснюються (ступінь окиснення їх підвищується). Частилки, які приєднують електрони, є **окисниками**, під час реакції вони відновлюються (ступінь окиснення знижується).

Елементи, які знаходяться у вищому ступені окиснення, можуть тільки відновлюватися, тому їх атоми спроможні лише приймати електрони. Елементи, які знаходяться у нижчому ступені окиснення, можуть лише віддавати електрони. Речовини, що містять елементи в проміжних ступенях окиснення, можуть як віддавати, так і приймати електрони.

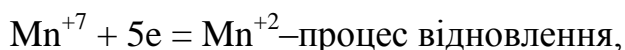
Одним з методів складання рівнянь окислювально-відновних реакцій є **метод електронного балансу**. За цим методом складають електронні рівняння, в яких вказуються ступені окиснення, а також число відданих та прийнятих електронів. Кількість відданих електронів має дорівнювати кількості приєднаних електронів. Наприклад, щоб встановити коефіцієнти в рівнянні:



по-перше треба визначити ступені окиснення елементів:



Ступінь окиснення змінюється у атомів Mn і P. Ці зміни можна виразити електронними рівняннями:

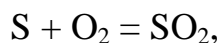


Кількість електронів, що віддані, повинна дорівнювати кількості електронів, що прийняті. Для цього першу реакцію треба помножити на 2, другу на 5 (+10 e та -10 e). Вносимо ці коефіцієнти в рівняння реакції. Коефіцієнти перед речовинами, атоми яких не змінюють ступінь окиснення, знаходимо шляхом підбору.



Замеханізмом перебігу розрізняють: міжмолекулярні, внутрішньо-молекулярні та реакції диспропорціонування. **Міжмолекулярні** - це реакції, в яких окисник і відновник є різні речовини. У **внутрішньо-молекулярних** реакціях зміна ступеня окиснення атомів відбувається в одній молекулі. У реакціях **диспропорціонування** окисником і відновником є атоми того самого елемента.

Реакція горіння є типовою окисно-відновною реакцією. Кисень повітря в цій реакції виступає в якості окисника, а горюча речовина – в якості відновника. Наприклад, реакція горіння сірки:



Сульфур, який має ступінь окиснення 0, віддає чотири електрони



а атом кисню приєднує 2 електрони



Дослід. Вплив рН середовища на окисно-відновні реакції.

В три пробірки налити по 3 мл розчину перманганату калію. В першу додати 2 мл H_2SO_4 , в другу 2 мл H_2O , в третю 2 мл KOH . В кожну пробірку додати по 3 мл розчину свіжоприготованого розчину сульфїту калію (K_2SO_3). Відзначити зміни, що спостерігаються.

Оформлення результатів роботи

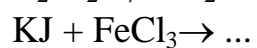
Скласти рівняння окисно-відновних реакцій, використовуючи метод електронного балансу. Зробити висновок про те, яка речовина є окисником, яка – відновником. Зробити висновок про вплив рН середовища на глибину протікання окисно-відновної реакції.

Питання для письмової відповіді

1. Які реакції називаються окисно-відновними?
2. Що таке окисник і відновник?
3. Що таке ступінь окиснення?
4. Які є типи окисно-відновних реакцій?
5. У чому полягає суть методу електронного балансу?
6. Яка речовина є окислювачем в реакціях горіння в повітрі?

7. Визначити ступінь окислення сірки в сполуках: H_2S , H_2SO_3 , Na_2SO_4 , SO_2 .

8. Закінчити рівняння реакцій і підібрати коефіцієнти:



РОЗДІЛ 5

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Тема 5.1 Хімія металів

5.1.1 Класифікація та номенклатура неорганічних сполук

Хімічна номенклатура – це система назв індивідуальних речовин, груп і класів хімічних сполук, а також правила, за якими складаються ці назви і правила їх письмового запису (формул). В основі міжнародної номенклатури неорганічних речовин лежить їх склад. Кожна речовина має назву відповідно до її формули. В Україні питаннями номенклатури займається Українська національна комісія з хімічної термінології та номенклатури. Згідно з рішенням цієї комісії впроваджено держстандарт (ДСТУ–2439–94), який вимагає застосовувати в навчальному процесі систематичні назви хімічних елементів та їх сполук. Назви хімічних елементів приведено в періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва.

Речовини за складом поділяються на **прості** та **складні**. Серед простих речовин розрізняють **метали** та **неметали**. Складні речовини поділяються на **органічні** та **неорганічні**. До органічних сполук відносять сполуки карбону, крім оксидів карбону, карбонатної (вугільної) кислоти, солей карбонатної кислоти та сполук карбону з металами (карбідів). До неорганічних сполук відносять сполуки всіх інших елементів. Вони поділяються на такі основні класи: *оксиди, основи, кислоти та солі*.

Оксидами називаються речовини, що складаються з двох елементів, одним з яких є кисень зі ступенем окиснення –2. Назва оксиду складається зі слова «оксид» та назви елемента. Після назви елемента, який має змінну ступінь окиснення, вказується його ступінь окиснення. Наприклад, NO – оксид нітрогену(II), N₂O – оксид нітрогену(I). Оксиди поділяються на солетворні та несолетворні. Оксиди, які не утворюють солей, називаються, несолетворними (NO, N₂O, CO). Солетворні оксиди поділяються на основні, кислотні та амфотерні.

Основні оксиди – це оксиди, яким відповідають їх гідрати – основи.

До основних оксидів відносяться оксиди лужних, лужно-земельних, а також інших металів у нижчих ступенях окиснення. Вони реагують з кислотними оксидами, кислотами та амфотерними основами і оксидами з утворенням солей:



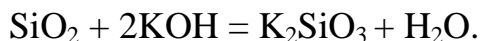
Оксиди лужних і лужно-земельних металів утворюють з водою основи (луги):



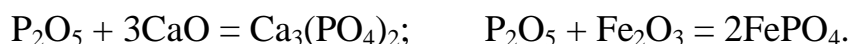
Кислотні оксиди – це оксиди, яким відповідають їх гідрати – кислоти. Більшість кислотних оксидів взаємодіють з водою з утворенням кислот:



З лугами кислотні оксиди утворюють сіль і воду:



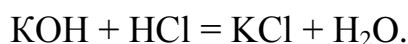
З основними та амфотерними оксидами кислотні оксиди утворюють солі:



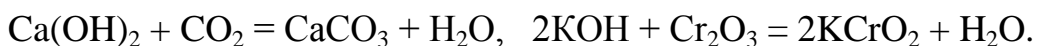
Амфотерними називаються оксиди, які, залежно від умов, виявляють властивості основних або кислотних оксидів. До амфотерних належать оксиди деяких металів головних підгруп (Be, Al), а також оксиди багатьох металів побічних підгруп періодичної системи елементів у проміжних ступенях окиснення (MnO₂, Fe₂O₃, ZnO).

Якщо в сполуках з іншими елементами кисень має ступінь окиснення – 1, то такі сполуки називаються пероксидами, а якщо – 1/2, то – супероксидами. Найбільш відомий пероксид – пероксид водню H₂O₂.

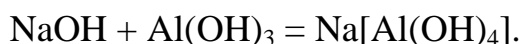
Основами називають сполуки, які складаються з атома металу та гідроксигруп OH⁻. Носієм основних властивостей є гідроксигрупа. Основи також називаються **гідроксидами**. Назви гідроксидів складаються зі слова «гідроксид» і назви елемента з указанням ступені окиснення елемента (якщо елемент може мати різні ступені окиснення). Наприклад, Cu(OH)₂ – гідроксид купруму (II), Fe(OH)₃ – гідроксид феруму (III). Основи реагують зі своєю хімічною протилежністю – кислотами – з утворенням солі та води. Такі реакції називаються реакціями нейтралізації:



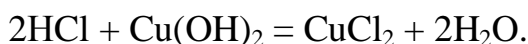
Основи також реагують з кислотними та амфотерними оксидами:



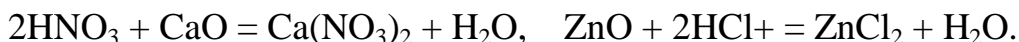
Сильні основи (луги) реагують з амфотерними гідроксидами:



Кислотами називаються сполуки, до складу яких входять атоми водню, здатні заміщуватися атомами металів. Носієм кислотних властивостей є іон водню H⁺. Хімічною протилежністю кислот є основи, з якими вони реагують, утворюючи сіль і воду:



Кислоти взаємодіють з основними та амфотерними оксидами:



Характерною особливістю кислот є здатність їх реагувати з металами:



В таблиці 4 наведені формули і систематичні назви деяких кислот та їх солей (кислотних залишків).

Таблиця 4 – Систематичні назви кислот та їх солей

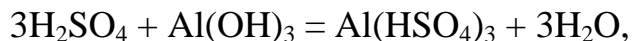
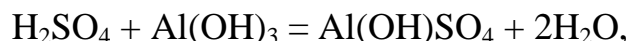
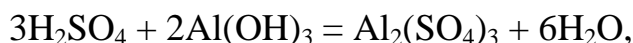
Формула	Назва кислоти	Назва солі	Формула	Назва кислоти	Назва солі
H_2SO_4	сульфатна	сульфат	H_2SO_3	сульфітна	сульфіт
HNO_3	нітратна	нітрат	HNO_2	нітритна	нітрит
H_3PO_4	ортофосфатна	ортофосфат	HPO_3	метафосфатна	метафосфат
H_3PO_3	фосфітна	фосфіт	H_2SiO_3	метасилікатна	метасилікат
H_4SiO_4	ортосилікатна	ортосилікат	H_2CO_3	карбонатна	карбонат
CH_3COOH	ацетатна	ацетат	HF	фторидна	фторид
HCl	хлоридна	хлорид	HBr	бромідна	бромід
HI	іодідна	іодід	H_2S	сульфідна	сульфід

Інколи використовують тривіальні (неноменклатурні) назви кислот. Наприклад, H_2SO_4 – сірчана кислота, HNO_3 – азотна кислота, HCl – соляна кислота.

Проміжними за властивостями між кислотами та основами є амфотерні гідроксиди. Їх властивості залежать від умов, тобто від природи другого компонента, який бере участь у кислотно-основній взаємодії:



Солі – це продукти повного або часткового заміщення водню кислоти металом, або продукти обміну гідроксигрупи гідроксидів металів на кислотні залишки кислот. Солі бувають середні, кислі та основні. Кислі солі мають у складі атоми водню, а основні – гідроксигрупи (KHCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$). Солі утворюються за реакцією кислот і основ. В залежності від співвідношення реагентів можуть, утворюватися усі три різновиди солей:



під час реакцій утворюються сульфаталюмінію, сульфатгідроксиалюмінію та гідрогенсульфаталюмінію відповідно.

Назви солей складаються з назви кислотного залишку (табл. 1) та назви металу з указанням ступені окиснення (якщо метал має змінні ступені окиснення). Наприклад, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат алюмінію, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ – сульфат хрому (III). У назвах кислих солей до назви аніона додають числівник (крім випадку одиниці), що відповідає числу атомів Гідрогену в молекулі, і слово гідроген. Наприклад, KHCO_3 – гідрогенкарбонат калію, KH_2PO_4 – дигідрогенфосфат калію. Аналогічно складаються назви основних солей. Наприклад, $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ – нітрат дигідроксобісмуту (III).

Крім основних чотирьох класів неорганічних сполук, відомо ще декілька класів сполук, які будуть розглянуті далі.

5.1.2 Загальна характеристика металів

Більшість хімічних елементів є металами. Межа між металами та неметалами проходить в періодичній системі по елементах: Be-Al-Ge-Sb-Po. *s* і *p* – елементи, які знаходяться ліворуч від діагоналі, є металами, праворуч від діагоналі – неметалами. Всі *d* і *f* – елементи відносяться до металів. Деякі елементи за властивостями займають проміжне положення між двома групами елементів. Тому поділ елементів на метали та неметали деякою мірою є умовним.

З точки зору хімії, **метали** – це елементи, здатні легко віддавати свої валентні електрони. Кількісно здатність елементів до віддання електронів виражається енергією іонізації. Метали мають, на відміну від неметалів, невеликі енергії іонізації. Також металічні властивості можна кількісно характеризувати електронегативністю. Метали мають невеликі електронегативності (менше 2.0), неметали – великі (більше 2,0).

В періодичній системі металічні властивості збільшуються в групах зверху до низу (збільшується кількість електронних шарів і розмір атома), в періодах – з кінця до початку (за постійної кількості електронних шарів зменшується заряд ядра, що приводить до збільшення заряду ядра). З усіх елементів в найбільшій мірою металічні властивості проявляє францій.

Для металів характерні деякі загальні фізичні властивості: високі тепло – та електропровідність (найкращі провідники Ag, Au), здатність до пластичної деформації (висока ковкість). Усі метали, за винятком ртуті, тверді речовини. Температури плавлення деяких металів дуже високі (найбільш тугоплавким металом є вольфрам ($t_{\text{пл}}=3410^\circ\text{C}$)). Загальні фізичні властивості металів зумовлені тим, що в металах здійснюється металічний зв'язок. У металах невелика кількість електронів одночасно з'єднує велику кількість ядер, а самі електрони можуть вільно переміщатись у металах, отже, у металах має місце сильно делокалізований хімічний зв'язок. Спрощено метал можна розглядати як щільно упаковану структуру з катіонів, з'єднаних один з одним спільними електронами (електронним газом). Узагальненням валентних електронів металічний зв'язок дещо нагадує ковалентний. Проте на відміну від ковалентного, який з'єднує два атоми, металічний зв'язок з'єднує всі атоми даного кристала, і всі вони беруть участь в узагальненні валентних електронів; валентні електрони не належать якійсь одній парі атомів. Ковалентний зв'язок

у твердому тілі не допускає взаємного зміщення атомів без розриву самого тіла, а в металах можливе досить значне взаємне зміщення атомів без порушення зв'язку. Тому для кристалічних сполук з атомним типом зв'язку характерна крихкість, а для металів – пластичність.

У вузлах кристалічних решіток металу розміщуються не тільки відповідні катіони металів, а й нейтральні атоми, тому в металах частково виявляється звичайний ковалентний зв'язок. У разі переходу від лужних і лужно–земельних металів до перехідних здатність до сублимації зменшується, що можна пояснити зростанням частки ковалентного зв'язку між атомами. Непрозорість металів та їх характерний металічний блиск також обумовлені наявністю в металах делокалізованих електронів.

За густиною метали поділяють на легкі (густина менше ніж 5000 кг/м³) і важкі (густина більше ніж 5000 кг/м³).

За іншими ознаками розрізняють такі метали:

- чорні (Fe, Mn, Cr) та кольорові (усі інші);
- рідкі (Li, Rb, Cs, Be, Mo, W, Zr, Hf, Nb, Ta...);
- рідкоземельні (Se, Y, La...);
- розсіяні (Ga, In, Ta, Ge);
- благородні (Au, Ag, Pt, Pd, Ro, Ir);
- радіоактивні (Tc, Pr, Po, Fr, Ra, Ac).

5.1.3 Методи одержання металів

Більшість металів знаходяться в природі у вигляді сполук з іншими елементами. У вигляді простих речовин зустрічаються Au, Ag, Pt. Цей факт пояснюється термодинамічною нестійкістю металів по відношенню до впливу навколишнього середовища. Метали вилучають з природних сполук, які називають мінералами або рудами. До складу руди, крім корисних мінералів, входить пуста порода. Руди бувають: оксидні (Fe₂O₃, Al₂O₃), сульфідні (FeS₂, MoS₂), хлоридні (NaCl, MgCl₂), карбонатні (CaCO₃, FeCO₃).

Одержання металів з руд складає задачу металургії, однієї з давніших галузей промисловості. Перша стадія одержання металу – збагачення руди. Внаслідок збагачення дістають рудний концентрат. З рудного концентрату вже отримують метал. Для вилучення металу з концентрату метал треба відновити. В залежності від умов, в яких проводять процес відновлення, розрізняють пірометалургійний і гідрометалургійний методи.

Пірометалургія – це процес добування металів відновленням їхніх сполук за високих температур. Гідрометалургія – це процес добування металів відновленням їхніх сполук у водних розчинах. В якості відновників в пірометалургійних процесах використовуються: кокс (C), оксид карбону (II), водень, активні метали (Al, Mg, лужні метали). Процес одержання металів за допомогою активних металів називають металотермією (найбільш розповсюджена алюмінотермія). Приклади пірометалургійних процесів:



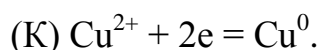


Деякі метали одержують електролізом розчинів чи розплавів. У випадку застосування електролізу розплавів говорять про піроелектрометалургійні процеси.

Приклади гідрометалургійних процесів:



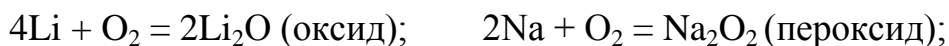
Під час електрометалургійних процесів відновлення відбувається на катоді:



5.1.4 Лужні та лужно-земельні метали

До лужних металів відносять: Li, Na, K, Rb, Cs, Fr. До лужно-земельних Ca, Sr, Ba, Ra (Be і Mg не відносять до лужно-земельних металів). Електронна будова останнього електронного шару лужних і лужно-земельних металів буде відповідно такою: ns^1 і ns^2 . Ступені окиснення для лужних +1, для лужно-земельних +2. Ці метали є **активними металами**. Активність лужних металів перевищує активність лужно-земельних (стоять лівіше в періодичній системі). Найбільш активні з лужних металів – цезій та францій (радіоактивний).

Лужні та лужно-земельні метали реагують з більшістю неметалів. Під час реакції з киснем або киснем повітря утворюються оксиди, пероксиди або супероксиди цих металів:



Пероксиди та супероксиди лужних металів використовуються в засобах індивідуального захисту органів дихання. Вони поглинають вуглекислий газ і виділяють кисень за реакціями:

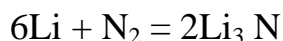


Кисень також виділяється при взаємодії пероксидів та супероксидів з парами води:

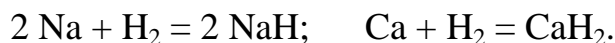


При контакті з повітрям рубідій та цезій самозаймаються в компактному стані, інші у вигляді порошоків. Волога сприяє самозайманню, отже, у вологому повітрі горіння виникає легше і скоріше, ніж у сухому.

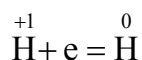
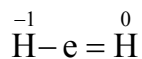
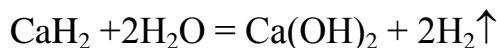
Літій за звичайних умов реагує з азотом з утворенням нітриду літію:



Під час нагрівання з воднем лужні та лужно-земельні метали утворюють гідриди:

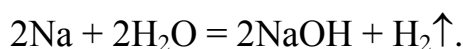


В гідридах гідроген має ступінь окиснення -1 . Гідриди пожежонебезпечні речовини, вони, як і самі лужні та лужно-земельні метали, бурхливо реагують з водою:



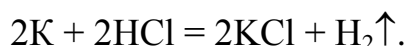
Водень, що виділяється під час реакції, займається. В разі взаємодії великої кількості гідриду та води може статися вибух.

Особливу увагу фахівцям з пожежної безпеки треба привернути до того факту, що лужні та лужноземельні метали *інтенсивно реагують з водою*. При цьому, в залежності від активності металу, водень може: виділятися відносно спокійно (Li, лужно-земельні метали), займатися (Na, K), або вибухати (Rb, Cs).

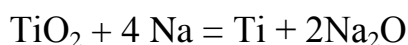


Звідси випливає правило: при гасінні приміщень, в яких знаходяться лужні та лужно-земельні метали, неможна використовувати воду.

Ще більш інтенсивно, ніж з водою, лужні та лужно-земельні метали реагують з кислотами:



Лужні та лужно-земельні метали відновлюють менш активні метали з їх оксидів:



Гідроксиди лужних та лужноземельних металів – є сильними основами, їх називають “лугами”.

Лужні метали (Na, K) використовують у великих кількостях як теплоносії в деяких типах атомних реакторів. Зі сполук лужних та лужноземельних металів найчастіше використовуються такі: хлорид натрію (NaCl) – кухонна сіль, гідрогенкарбонат натрію (стара назва натрій бікарбонат) – NaHCO_3 – питна сода, Na_2CO_3 – кальцинована сода, NaOH – каустична сода, K_2CO_3 – поташ. Сполуки калію (сульфат, хлорид, нітрат) широко застосовуються як калійні добрива. Нітрати та перхлорати цих металів використовуються як окисники у твердих ракетних паливах та сумішевих вибухових речовинах.

Сполуки кальцію широко застосовуються в будівництві: CaCO_3 – крейда, вапняк, мрамур; CaO – вапно; $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ – гіпс. Будівельний гіпс є повітряною в'язучою речовиною, яку одержують за допомогою термообробки гіпсового каменю при $110\text{-}180^\circ\text{C}$:



При змішуванні будівельного гіпсу з достатньою кількістю води утворюється пластичне тісто, яке починає швидко густіти і твердіти, завдяки реакції, зворотної до процесу гідратації.



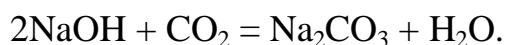
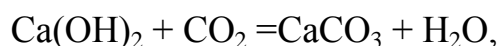
Кальцій також входить до складу цементів та глин.

Вода, що містить велику кількість сполук кальцію та магнію, називається твердою. При кипінні такої води утворюється накип.

Сполуки лужних та лужно-земельних металів використовуються в пожежній справі. NaHCO_3 – є основою вогнегасного порошку ПСБ–3; Na_2CO_3 – входить до складу вогнегасного порошку ПС; суміш NaCl і KCl – основні компоненти порошку ПГС–М; NaHCO_3 є також одним з компонентів газотворюючої суміші в хімічно-пінних вогнегасниках. В таких вогнегасниках відбуваються такі реакції:

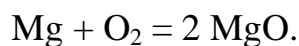


В пожежній справі також використовуються деякі луги як адсорбенти вуглекислого газу в протигазах (хімічні поглиначі вапняні). В них відбуваються реакції:



5.1.5 Легкі конструкційні метали (Be, Mg, Al, Ti)

До легких конструкційних металів відносять метали, густина яких менше ніж 5000 кг/м^3 . Найбільш важливими з них є : **Be, Mg, Al, Ti**. Магній та багато його сплавів є корозійно нестійкими. Алюміній та особливо титан і берилій є дуже корозійно стійкими металами. Ці метали мають такі ступені окиснення: Mg і Be – +2; Al – +3; Ti – +2,+3,+4. Виходячи з положення металів в ряду активності, можна зробити висновок, що всі легкі конструкційні метали досить активні (йдуть після лужних та лужно-земельних металів). Але завдяки наявності у цих металів (крім магнію) міцної захисної плівки на поверхні, вони по відношенню до кисню, води, кислот та лугів ведуть себе не досить активно. З киснем повітря легко реагує магнієвий порошок і стружка:

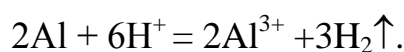
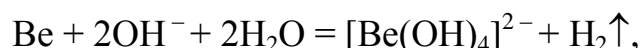


Легкі конструкційні метали у вигляді дрібного порошку (пудри) здатні до самозаймання при контакті з повітрям. Тому пудру з цих металів виготовляють у середовищі інертного газу і потім перетирають з речовиною, яка на поверхні металу утворює плівку (звичайно з парафіном).

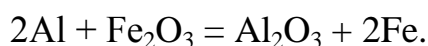
З водою реагує тільки магній, під час кипіння води:



Берилій та алюміній – типові амфотерні метали, вони реагують з розчинами кислот (у випадку відсутності пасивування) та лугів:



Магній та алюміній відновлюють багато металів з їх оксидів:



Тому ці метали використовуються в металотермії.

Широко використовується в якості адсорбенту алюмогель, який одержують шляхом обережного нагрівання $\text{Al}(\text{OH})_3$:



В пожежній справі застосовується сульфат алюмінію як кислотний компонент газогенеруючого складу:



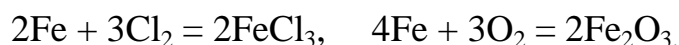
$2\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Mg}(\text{OH})_2$ використовуються в якості наповнювачів пластичних мас, які знижують їх пожежну небезпечність.

5.1.6 Важкі конструкційні метали. Хімічні властивості заліза

До важких конструкційних металів відносять такі, густина яких перевищує 5000 кг/м^3 . Це такі метали: **залізо, манган, хром, мідь, цинк, нікол, станум** і деякі інші.

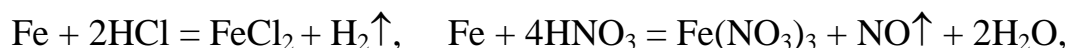
Найбільш важливим з них є **залізо** (елемент **ферум**) – перший метал за рівнем виробництва. Сплави заліза з карбоном називають чавунами, якщо вміст карбону перевищує 2,14%, і сталями при меншому вмісті карбону. В своїх сполуках ферум проявляє ступені окиснення **+2** і **+3**. Згідно з положенням в ряду активності ферум є металом середньої активності.

Залізо реагує з деякими неметалами при нагріванні:

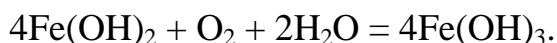


Дрібні порошки заліза можуть займатися при контакті з повітрям (пірофорне залізо).

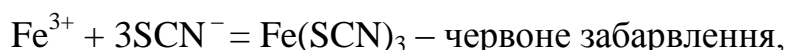
Реакція з кислотами відбувається з помірною швидкістю:



але в концентрованих нітратній та сульфатній кислотах залізо пасивується. Сполуки двовалентного феруму легко окислюються киснем повітря до сполук зі ступінню окислення +3:



На виявлення іонів феруму є якісні реакції. На тривалентний ферум:



На двовалентний ферум:



Іони феруму Fe^{3+} є помірно сильними окисниками:



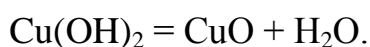
Остання реакція використовується для травління міді та її сплавів.

Оксиди та гідроксиди феруму виявляють амфотерні властивості. Двовалентні сполуки феруму виявляють переважно основні властивості. А оксид та гідроксид тривалентного феруму проявляють більш виражені амфотерні властивості.

Зі сплавів заліза виробляють більшість машин і будівельних конструкцій.

З інших важких конструкційних металів стисло розглянемо загальні характеристики та деякі особливості: міді, марганцю, ніколю та хрому.

Мідь (елемент **купрум**) відносять до відносно малоактивних металів, вона в ряду активності знаходиться після водню. Тому мідь не окислюється іонами водню, але легко реагує з азотною та концентрованою сірчаною кислотою. Сплави міді (бронзи, латуні) досить корозійностійкі. Найбільш поширені сполуки купруму, в яких її ступінь окиснення дорівнює +2. Однією з найбільш поширених сполук купруму є мідний купорос ($\cdot\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Гідроксид купруму (II), на відміну від більшості інших гідроксидів, легко розкладається під час невеликого нагрівання:



Мідь, завдяки високій електропровідності, широко використовується для виготовлення дротів.

Особливістю мангану є його можливість перебувати у багатьох ступенях окиснення: +2, +3, +4, +6, +7. У ступенях окиснення +4, +6, +7 манган проявляє властивості сильного окисника (MnO_2 , KMnO_4 , K_2MnO_4). Оксиди та гідроксиди мангану (+2) і (+3) проявляють основні властивості, відповідні сполуки Mn(+4) – амфотерні, а сполуки Mn (+6, +7) – кислотні властивості. Так, оксиду мангану (+7) відповідає кислота HMnO_4 , солі якої використовуються як сильні окисники (KMnO_4 – перманганат калію або марганцівка використовується в медицині).

Нікол – згідно з положенням в ряду активності, метал середньої активності, але, завдяки здатності пасивуватися нікол в багатьох випадках є дуже стійким до корозій матеріалом. Основна ступінь окиснення ніколю є +2.

Хром, подібно до марганцю, може знаходитися у багатьох ступенях окиснення: +2, +3, +6. Сполуки хрому (+6) – сильні окисники. Найчастіше з них в якості окисника використовується біхромат калію ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Сплави заліза з ніколем і хромом дуже корозійностійкі, вони є основою нержавіючих сталей.

5.1.7 Загальні властивості металів

Основною загальною властивістю металів є легкість до віддання електронів або, іншими словами, метали мають відновлювальні властивості.

Метали реагують з неметалами: активні за звичайних умов, неактивні за підвищеної температури. Благородні метали не реагують з більшістю неметалів.

З водою реагують лужні та лужно-земельні метали (магній при нагріванні з водою).

З кислотами:

- а) іони водню окислюють метали, що стоять в ряду активностей до водню;
- б) з азотною і концентрованою сірчаною кислотою реагує більшість металів, що знаходяться в ряду активності до срібла включно;
- в) деякі метали (Al, Fe, Ti) пасивуються в концентрованих сульфатній та нітратній кислотах.

З розчинами або розплавами лугів реагують типові амфотерні метали (Zn, Al, Be).

З розчинами солей реагують такі метали, активність яких більша, ніж активність металу, що входить до складу солі.

З оксидами металів (під час нагрівання) реагують такі метали, активність яких значно перевищує активність металу, що входить до складу оксиду.

5.1.8 Горіння металів

На здатність металу до горіння впливають властивості як самих металів, так і властивості їх оксидів. Особливо великий вплив мають такі фактори: активність металу, захисні властивості оксидної плівки, що утворюється на поверхні металу, температури плавлення та кипіння металу та оксиду металу. За характером горіння розрізняють **леткі** та **нелеткі** метали.

Горіння летких металів (Li, Na, K, Mg, Ca). Леткі метали – це метали, які під час горіння нагріваються вище температури кипіння, тобто метали з

низькими температурами кипіння. У більшості випадків температура плавлення оксидів таких металів вища, ніж температура кипіння оксиду. В такому випадку на поверхні рідкого металу знаходиться тверда оксидна плівка. Пари металу проходять крізь оксидну плівку і в повітрі реагують з киснем. Зона горіння встановлюється поблизу поверхні металу. Більша частина тепла передається металу, і він починає кипіти. Кипіння викликає руйнування твердої оксидної плівки. Інтенсивність горіння збільшується. Поступово температура горіння збільшується і починає випаровуватися оксид, що знаходиться на поверхні металу. Це, в свою чергу, призводить до ще більшого зростання інтенсивності горіння. Пари оксиду, що виходять з зони горіння, – конденсуються та утворюють маленькі частки – дим. Утворення щільного білого диму є ознакою горіння летких металів.

Горіння нелетких металів (Ti, Be). Нелеткі метали – це такі метали, температура кипіння яких перевищує температуру плавлення оксидів, що утворюються на поверхні металу. При горінні таких металів їх оксиди знаходяться на поверхні металу в рідкому стані. Тиск пари над такими металами невеликий. Тому великі частки таких металів не горять. Але нелеткі метали горять у порошкоподібному стані, у вигляді тонкої стружки або аерозолу. Вони горять без утворення щільного білого диму.

Деякі метали можуть **самозайматися** за звичайних умов. В компактному стані самозаймаються рубідій і цезій. У дрібному стані можуть займатися не тільки активні метали (лужні та лужно-земельні), але і метали середньої активності (цинкова, магнієва, алюмінієва та залізна пудра). Метали, здатні самозайматися при контакті з киснем повітря за звичайних умов, називають **пірофорними**.

Як вже відмічалось, *горючими є тільки ті метали*, які можуть підтримувати самостійне горіння на повітрі після впливу джерела запалювання середньої потужності.

Метали на пожежах можуть горіти суцільною масою (калій, кальцій, натрій, магній) або у вигляді стружок, порошоків (алюміній, титан і ін.). Особливістю займання часток металу, яка відрізняє їх від інших горючих речовин, є утворення на поверхні окисної плівки внаслідок реакцій окислення, що передує горінню і прискорюються при нагріві. Початковою стадією реакції між металом і киснем є адсорбція газу на його поверхні. Адсорбція може бути зумовлена фізичними і хімічними силами. Якість і поведінка поверхневої окисної плівки, що утворилася, впливають на горючість часток. Пориста, рихла оксидна плівка не перешкоджує подальшому окисленню металу. Щільна плівка, що добре пов'язана з основним металом, ускладнює окислювальний процес.

Характер горіння металів залежить від температури кипіння самого металу, а також від температури плавлення оксиду та його властивостей. За співвідношенням цих температур метали поділяють на дві групи: **летючі** і **нелетючі** (табл. 5).

Летючі метали володіють відносно низькими температурами фазового переходу - $T_{пл}$ менше за 1000К, $T_{кип}$ не перевищує 1500К (виключення лише кальцій). $T_{кип}$ **летючих Me** < $T_{пл}$ **їх оксидів**, тому при нагріванні метал буде переходити в рідкий стан, але на поверхні рідкого металу буде знаходитися кірка твердого пористого оксиду. Крім того, температура кипіння летючих металів менше температури їх полум'я, тому в процесі горіння такі метали киплять.

До цієї групи відносяться лужні метали (літій, калій, натрій і інші) і лужноземельні (магній, кальцій).

Таблиця 5 –Летючі та нелетючі метали та їх оксиди

Летючі метали					
метал	$T_{пл}$, К	$T_{кип}$, К	Оксид Me	$T_{пл}$, К	$T_{кип}$, К
Li	454	1620	Li ₂ O	1700	2823
Na	317	1156	Na ₂ O	1190	2190
K	337	1052	K ₂ O	700	1750
Mg	923	1381	MgO	3075	3350
Ca	1124	1755	CaO	2858	3800
Нелетючі метали					
метал	$T_{пл}$, К	$T_{кип}$, К	Оксид Me	$T_{пл}$, К	$T_{кип}$, К
Al	932	2679	Al ₂ O ₃	2418	3800
Be	1556	2750	BeO	2823	4123
Ti	1950	3550	TiO ₂	2138	4100
Zr	2125	4650	ZrO ₂	2960	5200

При піднесенні джерела запалювання до летючого металу відбувається нагрівання і подальше його окислення. При подальшому нагріванні оксидна плівка залишається твердою (велика температура плавлення), а метал починає плавиться і переходить в рідкий стан. Пара металу дифундує крізь пористий твердий окисел в повітря. Коли концентрація пари металу в повітрі досягне НКМПП, відбувається займання. Зона гомогенного дифузійного горіння встановлюється у поверхні оксиду і велика частка тепла передається металу, внаслідок чого він нагрівається до температури кипіння. Кипіння металу спричиняє періодичне руйнування оксидної плівки, що інтенсифікує горіння.

Продукти горіння (оксиди металів) дифундують не тільки до поверхні металу, сприяючи утворенню кірки оксиду, але і в повітря, де вони, охолоджуючись, конденсуються і утворюють тверді частинки у вигляді білого диму. **Утворення білого щільного диму є візуальною ознакою горіння летючих металів.**

До **нелетучих металів** відносяться насамперед алюміній, берилій, титан та цирконій. Температури фазових переходів нелетких металів значно вище, ніж у летючих. Так, $T_{пл}$ таких металів, як правило, вище за 1000К, а їх $T_{кип}$ більше 2500К, до того ж $T_{кип} \text{ нелетучих } Me > T_{пл} \text{ їх оксидів}$. При нагріванні метал буде переходити в рідкий стан, а оксидна плівка буде в ньому плавитися.

На поверхні нелетучих металів утворюється досить щільна оксидна плівка, яка служить захистом від подальшого процесу окислення. При тепловому впливі на їх поверхню метал починає плавитися, однак температури кипіння таких металів більша, ніж температура їх горіння, крім того наявність щільної плівки обумовлює низьку інтенсивність випаровування, отже швидкість дифузії пари металу в повітря незначна. Концентрація пари металу в повітрі менше, ніж НКМПП, отже полум'яне горіння не виникає.

Якщо інтенсивність теплового впливу недостатня для нагріву окисної плівки до температури більшої, ніж температура її плавлення, то горіння не виникає, а відбувається лише збільшення окисного шару внаслідок протікання повільної реакції окислення за рахунок дифузії кисню через окисну плівку. Збільшення тривалості теплового впливу та температури нагріву приводить до розплавлення оксидної плівки в розплав металу, при цьому на поверхню вийде нагрітий до високої температури метал, який відразу ж починає окислюватися киснем повітря на кордоні розділу фаз. Горіння відбувається в гетерогенному режимі.

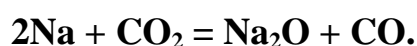
Якщо температура краплі металу всередині оболонки із рідкого окисла досягає температури кипіння, то оболонка вибухає і утворюються краплі металу меншого розміру, що, природно, веде до інтенсифікації горіння.

Як правило, пожежі таких металів мають місце в тому випадку, коли вони знаходяться у вигляді стружки, порошоків і аерозолів. Їх горіння відбувається без утворення щільного диму.

Необхідно відмітити деякі **особливості горіння металів:**

1. Режим горіння металу залежить від природи окисної плівки, що утворюється на поверхні частки металу.

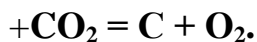
2. Горіння металів може відбуватися не тільки в окислювальному середовищі повітря, але і в продуктах горіння органічних речовин. У цьому випадку горіння протікає за рахунок екзотермічної реакції відновлення води до водню, а двоокиси вуглецю до його оксиду по реакціях:



3. Метали горять з виділенням великої кількості енергії із могутнім світловим випромінюванням. Тому особливістю горіння металів є високатемпература їх горіння 2500 - 3500 К. У зв'язку з цим заборонено:

а) гасіння металів, що горять, водою внаслідок її розкладання на водень і кисень: $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + 0,5\text{O}_2$.

б) гасіння вуглекислотою (розкладається на вуглець і кисень).



Приклади розв'язання типових задач за темою 5.1.

Задача 1.

Дати назву таким сполукам: K_3PO_4 , K_2HPO_4 , $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$, SO_2 , PCl_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$. До якого класу сполук відносяться ці речовини.

Розв'язання:

K_3PO_4 – (орто)фосфат калію – сіль, K_2HPO_4 – гідрогенфосфат калію–кисла сіль, $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – дигідроксид хлорид алюмінію – основна сіль, SO_2 – оксид сульфуру (IV) – оксид, PCl_3 – хлорид фосфору (III), $\text{Al}(\text{OH})_3$ – гідроксид алюмінію – основа.

Задача 2.

Відновлюючи вугіллям сполуку $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ (хромистий залізняк), добувають сплав ферохром, який використовують у металургії. Визначте масову частку хрому в цьому сплаві, вважаючи, що інших компонентів, крім феруму та хрому, він не містить.

Розв'язання:

Вибираємо для розрахунків зразок $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ кількістю речовини 1 моль. З формули сполуки випливає:

$$N(\text{Fe}) = n ; n(\text{Fe}) = 1 \text{ моль};$$

$$N(\text{Cr}) = 2n ; n(\text{Cr}) = 2 \text{ моль},$$

де $n(\text{Fe})$ і $n(\text{Cr})$ – кількості речовин заліза та хрому, які містяться у вибраному зразку сполуки.

Визначаємо маси заліза та хрому, які будуть добуті з 1 моль $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$:

$$M(\text{Fe}) = n(\text{Fe}) \cdot M(\text{Fe}); m(\text{Fe}) = 1 \cdot 56 = 56 \text{ (г)};$$

$$M(\text{Cr}) = n(\text{Cr}) \cdot M(\text{Cr}); m(\text{Cr}) = 2 \cdot 52 = 104 \text{ (г)}.$$

Маса добутого сплаву ферохрому складається з мас двох металів: $m(\text{сплаву}) = m(\text{Fe}) + m(\text{Cr})$; $m(\text{сплаву}) = 56 + 104 = 160 \text{ (г)}$. Обчислимо масову частку хрому в добутому ферохромі:

$$w(\text{Cr}) = m(\text{Cr}) / m(\text{сплаву}) = 104 / 160 = 0,65 \text{ або } 65\%$$

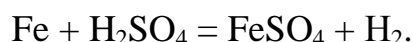
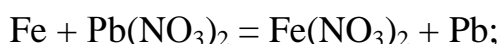
Відповідь: $w(\text{Cr}) = 65\%$

Задача 3.

Чи буде взаємодіяти залізо з водними розчинами: 1 М нітрату плюмбуму(II), сульфатної кислоти, 1М хлориду калію?

Розв'язання:

Стандартний електродний потенціал залізного електрода $E^\circ(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0,44$ В, що більше, ніж стандартний електродний потенціал калієвого електрода $E^\circ(\text{K}^+/\text{K}) = -2,92$ В та менше від електродних потенціалів свинцевого $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0,13$ В і водневого $E^\circ(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0$ В електродів. Отже, залізо не буде взаємодіяти з розчином хлориду калію, але взаємодітиме з розчинами нітрату плюмбуму(II) та сульфатної кислоти:



Задача 4.

Який об'єм газу (н.у.) виділяється при реакції 10 г міді надлишком концентрованого розчину азотної кислоти?

Розв'язання:

При реакції концентрованої азотної кислоти з неактивними металами виділяється оксид азоту (IV):



З рівняння реакції видно, що при реакції 1 моля міді виділяється 2 моля або $2 \cdot 22,4 = 44,8$ л діоксиду азота.

Визначимо кількість міді: $n = m/A = 10/63,5 = 0,16$ моль.

Визначимо об'єм діоксиду азота: $V = 0,16 \times 44,8 = 7,1$ л.

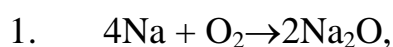
Задача 5.

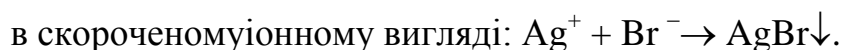
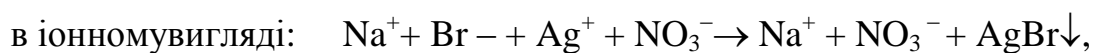
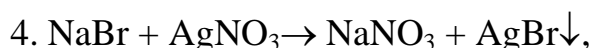
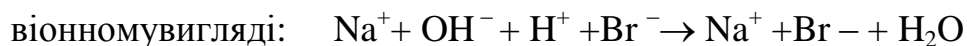
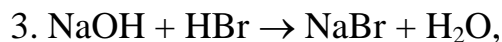
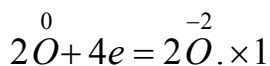
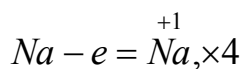
Записати рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити наступні перетворення:



Кожній речовині дати назву, вказати до якого класу неорганічних речовин відноситься кожна сполука. Для окисно-відновних реакцій написати електронні рівняння, для іонообмінних - іонні рівняння.

Розв'язання:





Назви та класи сполук: Na – натрій, проста речовина – метал; Na₂O – оксид натрію, клас – оксиди; NaOH – гідроксид натрію, клас – основи; NaBr – бромід натрію, клас – солі; NaNO₃ – нітрат натрію, клас – солі.

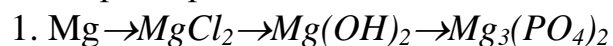
Завдання для самоконтролю за темою 5.1

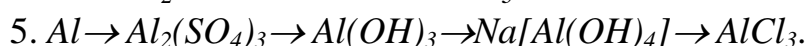
Питання:

1. Як змінюються металеві властивості в групах та періодах періодичної системи елементів?
2. Який елемент проявляє найбільш металеві властивості?
3. Які метали належать до лужних, лужно-земельних, легких та важких конструкційних?
4. Які сполуки називають гідридами?
5. Які існують методи отримання металів?
6. Які метали найбільш розповсюджені в земній корі?
7. Сформулюйте правила, які визначають можливість реакції металів з водою, кислотами та лугами?
8. Для припинення горіння яких металів неможна використовувати воду? Чому?
9. Які фактори впливають на характер горіння металів?
10. Що таке гідриди металів? Чи можна для припинення їх горіння використовувати воду?

Задачі:

1-5. Запишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити наступні перетворення:





6. Під час взаємодії 1 г заліза з киснем утворилось 1,43 г оксиду. Встановіть формулу цього оксиду.

7. Який об'єм газу (н.у.) вилучиться під час взаємодії 1 г калію з надлишком води?

8. Які прості речовини самозаймаються під час дії на них: а) повітря, б) води? Складіть рівняння відповідних реакцій.

9. Суміш масою 0,85 г складається з гідридів літію і кальцію. Після взаємодії цієї суміші з надлишком води вилучилось 1,2 л водню за н.у. Визначити кількісний склад суміші.

10. Залізну пластинку масою 100 г занурили в розчин сульфату міді (II). Разрахувати масу заліза, яка перейшла в розчин, якщо відомо, що маса пластинки збільшилась на 3 г.

Тема 5.2 Хімія неметалів

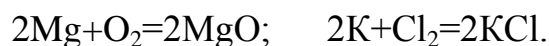
5.2.1 Загальна характеристика неметалів

З точки зору хімії, **неметали** – це елементи, які мають велику здатність до приєднання електронів. Кількісною характеристикою неметалічних властивостей є спорідненість до електрону. Неметали мають велику спорідненість до електрону. Неметалічні властивості також можна характеризувати величиною електронегативності: неметали мають великі електронегативності. Флуор вважається елементом з найбільшими неметалічними властивостями. До неметалів також відносять інертні (благородні газы), незважаючи на те, що вони практично не можуть приєднувати електрони.

В періодичній системі неметалів значно менше, ніж металів. Вважається, що в періодичній системі тільки 22 елементи, які відносять до неметалів. Неметалічні властивості в групах періодичної системи збільшуються віднизу до верху, а в періодах – з початку до кінця періоду.

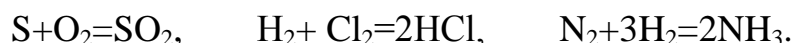
Фізичні властивості неметалів. Середь неметалів є газы (H_2 , N_2 , F_2 , Cl_2), рідини (Br_2) та тверді речовини (S , C , I_2 , As). Неметали, на відміну від металів, погано проводять тепло та електричний струм (за винятком графіту). Це пояснюється відсутністю у них вільних електронів. Більшість неметалів, що знаходяться у твердому стані, крихкі. Багато неметалів здатні розчинятися в органічних розчинниках.

Хімічні властивості неметалів. Типові неметали легко взаємодіють з металами:



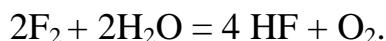
При цьому утворюються сполуки з іонним зв'язком.

Різні неметали можуть реагувати і між собою:

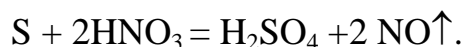


При цьому утворюються сполуки з ковалентним типом зв'язку.

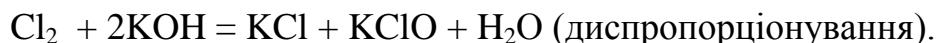
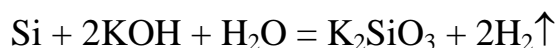
Більшість неметалів не реагують з водою, а лише розчиняються в ній. Інтенсивно реагує з водою фтор:



Завдяки тому, що неметали важко віддають електрони, вони не можуть окислюватися іонами водню. Але нітратна та деякі інші кислоти, які мають великі окислювальні властивості, можуть окислювати деякі неметали:



Деякі неметали можуть реагувати з розчинами лугів:



Характерною особливістю більшості неметалів є утворення ними простих або складних аніонів і невелика здатність, на відміну від металів, утворювати катіони.

5.2.2 Хімічні властивості кисню. Самозаймання речовин при контакті з киснем повітря

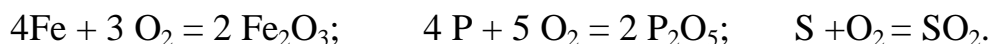
Кисень – найпоширеніший елемент у хімічному складі земної кори, його зміст становить 47 мас.%. Кисень – проста речовина, утворена Оксигеном міститься в атмосферному повітрі (21 об.%), але більша частина знаходиться у зв'язаному стані. Кисень входить до складу води, силікатів, алюмосилікатів, сполук тваринного і рослинного походження. Крім O_2 в повітрі (в основному на висотах 20-30 км) в невеликих кількостях міститься алотропна модифікація Кисню – O_3 (озон), який має велике значення, оскільки затримує короткохвильове випромінювання сонця, яке є дуже небезпечним для всіх живих організмів.

Основною ступенню окиснення кисню є -2 . В пероксидах він має ступінь окиснення -1 (H_2O_2 , Na_2O_2), в супероксидах $-0,5$, а в сполуці зі флуором $+2$ і $+1$ (OF_2 , O_2F_2).

Кисень – типовий активний неметал. За реакційною здатністю він поступається тільки галогенам. Взаємодія багатьох речовин з киснем має характер горіння. При цьому кисень виступає в якості окисника. Для дихання людей та тварин потрібний кисень. При суттєвому зменшенні вмісту кисню в повітрі дихання стає неможливим. Зменшення концентрації кисню в повітрі до 12-14% припиняє процес горіння більшості речовин. На цьому явищі побудовано і один з методів гасіння – метод флегматизації. В якості флегматизаторів використовують негорючі гази: CO_2 , N_2 , Ar , пари води.

З більшістю простих речовин кисень реагує безпосередньо за звичайних умов або при нагріванні. З киснем практично не реагують інертні (благородні) гази, благородні метали, галогени та азот.

Більшість металів та неметалів енергійно сполучається з киснем:



При горінні складних речовин у кисні або повітрі у випадку достатньої кількості кисню утворюються в більшій частині випадків вищі оксиди (у випадку сульфуру – SO_2). За наявності в речовині нітрогену утворюється N_2 (NO може утворюватися в невеликих кількостях при температурі вище 1550°C). За наявності в молекулі хлору утворюється HCl , а якщо в цій речовині немає водню, утворюється Cl_2 .

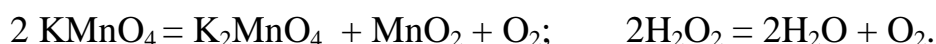
У випадку недостатньої кількості кисню по відношенню до кількості горючої речовини можуть утворюватися продукти неповного згоряння (С, СО, нижчі оксиди).

Реакції взаємодії з киснем відбуваються з різними швидкостями. Повільне окиснення органічних речовин називається “гниттям”. Окиснення, що відбувається інтенсивно з виділенням великої кількості тепла та випромінюванням світла, називається “горінням”. Процес окиснення, який супроводжується помірним розігрівом за відсутності полум’я, називається **“тлінням”**.

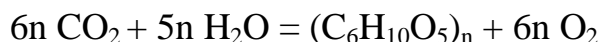
Деякі речовини при контакті з киснем повітря самозаймаються. Самозаймання – початок горіння у результаті самоініційованих екзотермічних процесів, які виникають без впливу джерела запалювання. Речовини, які здатні самозайматися при контакті з повітрям і мають температуру самонагрівання нижче за 50⁰С, називають “пірофорними”. До цієї групи речовин можна віднести: прості речовини, які мають високу хімічну активність (рубідій, цезій; цинкову, магнієву та алюмінієву пудру; білий фосфор), деякі металоорганічні та елементоорганічні сполуки (С₂Н₅Na, (С₂Н₅)₃Al, Р₂Н₄, SiH₄), пірофорне сірчисте залізо, деякі масла та жири. Деякі з перелічених речовин займаються дуже швидко після контакту з повітрям, інші – через тривалий проміжок часу (масла та жири). Механізми процесів самозаймання розглянуті при вивченні властивостей окремих елементів.

При змішуванні деяких оксигенвмісних сполук з відновниками може відбуватися самозаймання сумішей. Такі реакції характерні для деяких вищих оксидів (Mn₂O₇, Cl₂O₇, CrO₃) і пероксидів (H₂O₂, Na₂O₂).

У промисловості кисень отримують з повітря або з води (електролізом). В лабораторії кисень отримують шляхом розкладання деяких солей або пероксиду гідрогену:



В природі кисень утворюється в зелених рослинах під дією сонячного світла в результаті реакції фотосинтезу:



Цікаво, що зміна енергії Гіббса для цієї реакції позитивна ($\Delta G > 0$), айдеця реакція із збільшення енергії Гіббса, завдяки зовнішньому джерелу енергії – сонячному світлу.

Кисень широко використовується в різних галузях людського життя: в металургії – для кисневого дуття, в ракетних двигунах (рідкопаливних) як один з найефективніших окисників. Озон використовується для обробки питної води замість хлору. В пожежній справі кисень використовується як компонент газу для дихання в ізолюючих протигазах. З цією ж метою кисень використовується в медицині.

Оксиген входить до складу великої кількості неорганічних і органічних сполук. Тому відповідні реакції розглядаються при вивченні хімічних властивостей відповідних елементів.

5.2.3 Хімічні властивості гідрогену, хімічні властивості води. Вода як засіб пожежогасіння, самозаймання речовин при контакті з водою

Гідроген належить до найбільш розповсюджених елементів. У хімічному складі земної кори масова частка Гідрогену становить близько 1%. В атмосфері вміст Гідрогену дуже малий (10^{-5} мас.%). Гідроген – найбільш розповсюджений елемент у космосі, він складає більшу частину мас зірок і міжзоряного газу. На Землі основна кількість Гідрогену перебуває у зв'язаному стані. Гідроген входить до складу води, тварин і рослин, нафти, природного газу, багатьох мінералів.

У промисловості водень добувають з природного газу за високих температур:



Ці процеси називаються “пароводяною” та “кисневою конверсією метану”. Методом добування водню високого ступеня чистоти є електроліз води.

У хімічних лабораторіях водень добувають в апаратах Кіппа, діючи за реакціями:



Водень – безбарвний газ, без запаху, найлегший з усіх газів. При температурі $-252,6$ °С водень переходить в рідкий стан. Рідкий водень застосовується як паливо для ракетних двигунів.

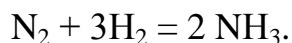
Атоми гідрогену існують у вигляді трьох нуклідів: Протію ^1H , Дейтерію ^2H (D) і Тритію ^3H (T). Протій і дейтерій – стабільні ізотопи. Нормальний ізотопний склад відповідає співвідношенню D/H=1/6800 (за числом атомів). Тритій – радіоактивний елемент, його вміст в атмосфері і земній корі дуже малий.

Основні ступені окиснення гідрогену +1 і –1. За властивостями він частково подібний до лужних металів, але більш подібний до галогенів, тому в періодичній системі елементів він займає двоїсте положення (розміщується в I і VII групах). За звичайних умов активність водню невелика. За звичайних умов або при нагріванні він реагує з багатьма неметалами:

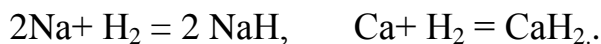


Суміш водню з киснем у співвідношенні об'ємів, близькому до 2:1, називається “тримучим газом”, оскільки при підпалюванні сильно вибухає.

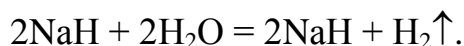
З азотом водень реагує за високого тиску і температури та наявності каталізатора:



Водень реагує з активними металами, при цьому утворюються сполуки, в яких водень має ступінь окиснення -1 (гідриди металів):

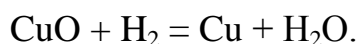


Гідриди металів бурхливо реагують з водою з виділенням водню, який в більшості випадків займається або вибухає:



Такі властивості гідридів металів роблять їх пожежонебезпечними.

Водень використовують в якості відновника, з його допомогою можна відновити ряд неактивних металів :



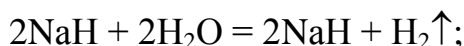
Водень як проста речовина у великих кількостях використовується в хімічній промисловості, зокрема для синтезу хлороводню, аміаку, метанолу, в металургії – для відновлення деяких металів, в харчовій промисловості – при одержанні маргарину. Водень може стати універсальним екологічно чистим джерелом енергії, оскільки під час його згоряння майже не утворюється шкідливих речовин.

Однією з найпоширеніших сполук водню є вода. Завдяки доступності води та її властивостям, вона використовується як основний засіб для пожежогасіння. Вода термічно дуже стабільна речовина – вона починає розкладатися на водень і кисень за температур вище 2000°C . Вода має велику теплоємність та теплоту випарування, що робить її ефективним охолоджуючим засобом. Пари води не підтримують горіння і мають помірну флегматизуючу дію. Крім того, вода – найбільш дешевий і доступний засіб гасіння.

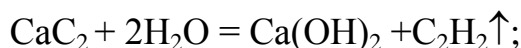
Але у води є ряд негативних для пожежогасіння властивостей. Висока температура замерзання (0°C) викликає ускладнення при застосуванні води за низьких температур. Особливо небезпечною для обладнання є властивість води при замерзанні розширяться. Вода має великий поверхневий натяг та невелику вязкість, що призводить до поганого змочування деяких поверхонь та швидкого стікання води з вертикальних поверхонь. Вода та водні розчини проводять електричний струм, що призводить до обмежень при застосуванні води при гасінні електрообладнання. До негативних властивостей води можна віднести й її здатність викликати корозію металів. Крім того, воду не можна використовувати для гасіння речовин, з якими вона активно реагує. Це лужні та лужно-земельні метали:



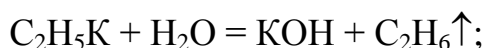
гідриди металів:



деякі карбіди металів:



деякі метало- та елементоорганічні сполуки:



фосфіди і силіциди різних металів:



Наведені вище реакції відбуваються з виділенням великої кількості тепла та горючого газу, який може самозайнятися.

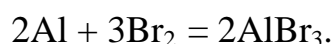
Але контакт деяких речовин з водою теж може викликати займання, навіть якщо ці речовини і продукти взаємодії їх з водою не є горючими речовинами. Оксиди і пероксиди активних металів взаємодіють з водою з виділенням великої кількості тепла. Якщо така реакція відбувається за наявності горючих матеріалів, то ці речовини за рахунок їх розігріву можуть зайнятися.

Компактними струменями води також не можна гасити органічні речовини, з якими вода не змішується і які мають меншу густину, ніж вода, тому що вони вспливають і горіння може в деяких випадках посилюватися.

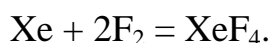
5.2.4 Хімічні властивості галогенів

Галогени знаходяться в сьомій групі періодичної системи елементів. До них належать Флуор, Хлор, Бром, Йод і Астат. Флуор як найбільш електронегативний елемент проявляє в сполуках тільки одну ступінь окиснення -1 . Решта галогенів виявляють ступені окиснення від -1 до $+7$. Велика здатність галогенів до приєднання електронів характеризує їх як типові неметали.

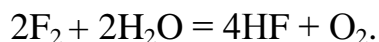
Галогени реагують з більшістю металів. Причому з активними металами реакції відбуваються бурхливо:



Галогени також реагують з неметалами. Фтор реагує з усіма неметалами, за винятком O_2 , He , Ne , Ar . Так, інертний газ ксенон горить у середовищі фтору:



В середовищі фтору горить навіть вода:



Фтор – дуже токсичний газ світло-зеленого кольору з різким запахом. Він надзвичайно хімічно активний, реагує з більшістю простих та складних речовин. Зі сполук флуору найбільш важливими є фтороводень (HF) та його солі. Розчин HF у воді називається плавиковою (фторидною) кислотою. Вона відрізняється від інших галогеноводневих кислот здатністю роз'їдати скло. За силою HF більш слабка, ніж інші галогеноводневі кислоти.

Хлор – жовто-зелений газ з різким запахом, отруйний. Подібно до фтору, реагує з багатьма простими та складними речовинами, але його активність трохи менша. Хлороводень (HCl) – газ, який добре розчиняється у воді. Водний розчин хлороводню називають соляною (хлоридною) кислотою, яка дисоціює в розчині повністю. Солі хлоридної кислоти в більшості розчинені у воді (крім AgCl, PbCl₂), деякі з яких використовуються як засоби пожежогасіння (NaCl, KCl як компоненти **порошкових засобів пожежогасіння**). Хлор утворює багато оксигенвмісних сполук (оксиди – Cl₂O, ClO₂, ClO₃, Cl₂O₇; кислоти – HClO, HClO₂, HClO₃, HClO₄). Багато з таких сполук є окисниками, вони використовуються як компоненти в **піротехнічних генераторах вогнегасних аерозолів** (KClO₃, KClO₄).

Бром – літка коричнева рідина, при попаданні на шкіру викликає дуже сильні опіки. Пари бромоводню дуже токсичні. Бромоводень – газ, який добре розчиняється у воді. У водних розчинах HBr дисоціює повністю.

Йод – темно-фіолетова тверда речовина, в хімічних реакціях може проявляти як окисні, так і відновні властивості.

Галогени в лабораторії одержують окисненням галогенідів:

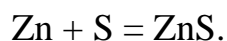


Бром та йодпохідні вуглеводнів (хладони, фреони) є ефективними **інгібіторами горіння**, але завдяки їх руйнуючому впливу на атмосферний озон більшість з них для використання заборонена.

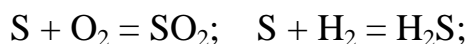
5.2.5 Хімічні властивості сульфуру

Атом Сульфуру, як і Оксигену, в зовнішньому електронному шарі містить шість електронів, два з яких є неспареними. Але, на відміну від атому оксигену, в атомі Сульфуру є незаповнені 3d орбіталі, тому при збудженні атоми Сульфуру можуть містити до шести неспарених електронів. Для сульфуру характерні ступені окиснення: –2; +4; +6.

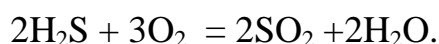
Сульфур існує у вигляді кількох алотропних видозмін. За кімнатної температури термодинамічно стійкою є ромбічна сірка. Молекула ромбічної сірки складається з 8 атомів, які замкнені у кільце. Сірка є типовим неметалом середньої активності, з активними металами вона сполучається за кімнатної температури, з іншими – у разі нагрівання:



Сірка також реагує з багатьма неметалами:



Ступінь окиснення -2 сульфур проявляє в сірководні (H_2S). Сірководень – безбарвний, дуже токсичний газ, з запахом тухлих яєць. Горить сірководень на повітрі блакитнуватим полум'ям:



У водному розчині H_2S – слабка кислота (сульфідна кислота). Солі сульфідної кислоти, як і вона сама, є сильними відновниками.

Ступінь окиснення $+4$ сульфур проявляє в оксиді сульфуру (IV) (SO_2), сульфитній кислоті (H_2SO_3) та її солях (сульфітах). H_2SO_3 – у водних розчинах двоосновна кислота середньої сили, дуже нестійка сполука, вона існує тільки у водних розчинах. Її розчини, як і розчини її солей, легко окислюються киснем повітря:

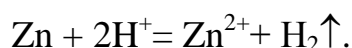
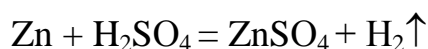


Ступінь окиснення $+6$ сульфур проявляє в оксиді сульфуру (VI) (SO_3), в сульфатній (сірчаній) кислоті (H_2SO_4) та її солях (сульфатах). H_2SO_4 – це безбарвна оліїста речовина з густиною $1,84 \text{ г/см}^3$, при попаданні на шкіру викликає сильні опіки. При змішуванні сульфатної кислоти з водою виділяється велика кількість тепла. Якщо воду додавати до концентрованої H_2SO_4 , вода вскипає та розбризкується, тому при приготуванні розчинів H_2SO_4 кислоту додають у воду, а не воду до кислоти. Такі властивості сульфатної кислоти треба враховувати при гасінні приміщень, в яких зберігається велика кількість концентрованої кислоти.

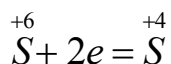
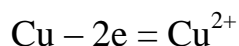
Сульфатна кислота багатотонажний продукт хімічної промисловості: вона використовується у виробництві добрив, для очищення нафтопродуктів, в органічному синтезі, в гідрометалургійних процесах. У промисловості її одержують за реакцією:



У воді сульфатна кислота повністю дисоціює за першою ступінню, за другою ступінню ця кислота середньої сили. Розведена сульфатна кислота реагує з металами, завдяки наявності в розчині іонів гідрогену:



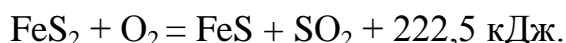
Концентрована сульфатна кислота більш сильний окисник, ніж розведена. Вона окислює метали, що стоять в ряду активності після водню (крім золота та платини). Електроноативним елементом при цьому виступає Сульфур. Зі ступені окиснення +6 він може відновлюватися до ступіней окиснення +4, 0, -2. Ступінь відновлення сірки залежить від концентрації кислоти, температури та активності металу:



Але деякі метали (Fe, Al, Cr) пасивуються при контакті з концентрованою сульфатною кислотою.

Концентрована сульфатна кислота – сильний водовіднімаючий засіб, вона віднімає воду від целюлозних матеріалів, цукру та хімічно зв'язану воду від багатьох органічних і неорганічних речовин.

Сірководневі солі феруму (сульфіди і полісульфіди: FeS, FeS₂, Fe₂S₃) здатні займатися при контакті з повітрям. Так процес окиснення природного мінералу піриту (FeS₂) супроводжується виділенням тепла:

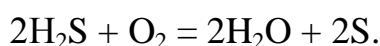


Окисненню піриту сприяє волога, реакція цьому випадку відбувається таким чином:

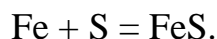


Сульфат феруму (+3), що утворюється, збільшується в об'ємі, спричиняє розтріскування піриту і його подрібнення, при цьому збільшується площа контакту осаду з окисником, що призводить до зростання швидкості реакції та сприяє процесу самозаймання.

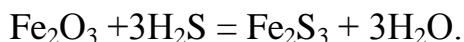
Сульфіді феруму також можуть утворюватися в різній технологічній апаратурі, в якій обробляються або зберігаються продукти, що вміщують сірководень або інші сульфурвмісні сполуки. Вони представляють більшу небезпеку, ніж пірит, тому що їх самозаймання часто відбувається в суміші повітря з горючими парами та газами. Механізм виникнення сульфідів феруму залежить від температурних умов. Якщо температура в апараті вище за температуру дисоціації сірководню (590 К), сульфіді феруму утворюються при взаємодії заліза з елементарною сіркою, що утворилась внаслідок розкладання сірководню або інших сульфурвмісних сполук:



Сірка, що виділилася, сполучається із залізом, утворює пірофорний сульфід феруму:



Пірофорні сполуки утворюються і за більш низьких температурах. При цьому сірководень реагує з продуктами корозії заліза:



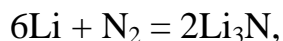
Причиною самозаймання сульфідів є їх здатність окислюватися киснем повітря за звичайних температур. Пірофорний осад може накопичуватися на поверхні обладнання. При контактувати з повітрям можуть відбуватися реакції окиснення пірофорних сполук з киснем повітря, які супроводжуються значним тепловиділенням, яке може викликати самозаймання пари горючої речовини, що знаходилася в об'ємі резервуара.

Більшість неорганічних сполук сульфуру є негорючими речовинами. Органічні сульфурвмісні сполуки при горінні в більшості випадків утворюють оксид сірки (IV). Деякі солі сульфатної кислоти використовуються як компоненти порошкових вогнегасних засобів (Na_2SO_4 , MgSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$).

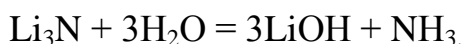
5.2.6 Хімічні властивості нітрогену та фосфору

Нітроген і фосфор належать до головної підгрупи п'ятої групи періодичної системи елементів. Обидва елементи є неметалами. Нітроген проявляє всі ступені окиснення від -3 до $+5$, для фосфора характерні ступені окиснення -3 , $+3$, $+5$.

За звичайних умов азот – безбарвний газ, без запаху. Азот є основною складовою частиною повітря (78% за об'ємом). Він не є отруйною речовиною, але не підтримує дихання. Азот також не підтримує горіння, але за своєю флегматизуючою дією він поступається вуглекислому газу. Молекула азоту складається з двох атомів, які пов'язані потрійним зв'язком. Завдяки цьому, молекула N_2 – найбільш міцна серед двохатомних молекул простих речовин, а газоподібний азот хімічно малоактивний. За звичайних умов азот реагує тільки з літієм:



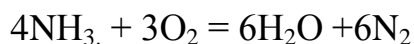
при цьому утворюється нітрид літію. Аналогічна реакція відбувається з іншими активними металами за підвищених температур, тому для гасіння таких металів азот не використовують. При реакції нітридів з водою утворюється аміак:



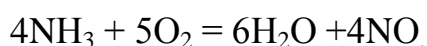
В аміаці та нітридах азот проявляє ступінь окиснення -3 . В промисловості аміак синтезують з азоту і водню за температур $400-500^\circ\text{C}$,

тиску 30 МПа і наявності каталізатора. За звичайних умов NH_3 – безбарвний газ із специфічним запахом (його водний розчин використовують в медицині під назвою “нашатирний спирт”). Аміак добре розчиняється у воді: в 1 об’ємі води розчиняється близько 700 об’ємів аміаку. Концентровані водні розчини аміаку використовуються як добрива.

У повітрі аміак горить з утворенням молекулярного азоту:

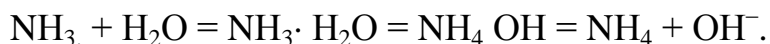


Така сама реакція за наявності каталізатора (паладієво-родієвого) відбувається інакше:

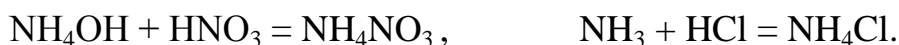


Така реакція використовується в процесі синтезу нітратної кислоти.

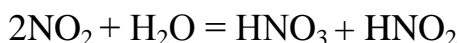
Аміак речовина основного характеру. У водному розчині аміаку встановлюється рівновага:



Традиційно водний розчин аміаку позначають формулою NH_4OH і називають гідроксидом амонію. З кислотами гідроксид амонію дає солі амонію; також солі утворюються при взаємодії газоподібного аміаку:

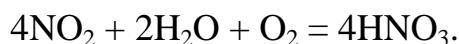


Зусіхоксидівнітрогену (N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5) найбільш поширеним є оксид нітрогену (IV). При взаємодії з водою оксиду нітрогену (IV) утворюються дві кислоти (нітратна та нітритна):



Нітратна кислота (HNO_3) є сильною кислотою, яка проявляє окисні властивості завдяки нітрогену в ступені окиснення +5. Вона окислює метали, що стоять в ряду активності, як до водню, так і після водню (крім золота та платини), перетворюючи їх в нітрати. Нітратна кислота при цьому відновлюється до різних продуктів (N_2O , NO , NO_2 , N_2 , NH_4NO_3), залежно від концентрації кислоти, активності металу та температури.

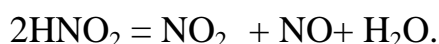
Нітратна кислота, крім металів, окислює багато неметалів і складних речовин, в тому числі органічних. У випадку концентрованої кислоти реакція з деякими органічними речовинами може викликати займання цих речовин, а при активному змішуванні великих кількостей речовин – вибух. Тому нітратна кислота хоча і не є горючою речовиною – є пожежонебезпечною сполукою. У промисловості нітратну кислоту добувають за реакцією:



HNO_3 є багатотонажний продукт хімічної промисловості. Більша її частина використовується під час виробництва азотних добрив. Найбільш поширеними азотними добривами є селітри – калієва, натрієва та аміачна (KNO_3 , NaNO_3 , NH_4NO_3), солі амонію (NH_4) $_2\text{SO}_4$, сечовина ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$).

Солі нітратної кислоти – нітрати, завдяки наявності в їх складі атому нітрогену в ступені окиснення +5 теж проявляють окисні властивості. Їх суміші з відновниками можуть інтенсивно горіти або вибухати. Так, суміш нітрату калію з вугіллям та сіркою відома зі стародавніх часів як “чорний порох”. Нітрати використовуються як компоненти в піротехнічних генераторах вогнегасних аерозолів (KNO_3 , NH_4NO_3).

Нітритна кислота (HNO_2) – нестійка сполука, відома лише в розчині. При нагріванні легко розкладається:



Нітритна кислота та її солі (нітрити), завдяки наявності атому Нітрогену з проміжним ступенем окиснення (+3), може виявляти як окисні, так і відновні властивості. У водних розчинах нітритна кислота є слабким електролітом, тому її солі гідролізуються.

Нітроген утворює також слабку азидну кислоту HN_3 . Її солі азиди мають низьку термічну стійкість. Азиди малоактивних металів розкладаються з вибухом під час удару (азидом плюмбуму наповнюють капсули-детонатори).

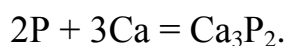
Фосфор, на відміну від нітрогену, тверда речовина. Він має кілька алотропних видозмін. Найбільш вивчені з них білий, червоний та чорний. Білий фосфор утворюється при конденсації пари фосфору, його молекула складається з чотирьох атомів. Білий фосфор пожежонебезпечний і дуже отруйний. При контакті з повітрям за звичайних умов білий фосфор самозаймається. Це пояснюється тим, що на повітрі він інтенсивно окислюється:



Внаслідок цієї реакції він швидко самонагрівається та займається. Для ізоляції білого фосфору від повітря його зберігають під шаром води, з якою він не реагує. Білий фосфор добре розчиняється у легколіткій рідині – сірковуглеці (CS_2). Такі розчини використовуються як запальні: після змочування ними горючих речовин відбувається випарування сірковуглецю, а фосфор, що залишається на поверхні тонким шаром, швидко окислюється та самозаймається. При цьому займається і горюча речовина.

Червоний і чорний фосфор значно менш активні, ніж білий фосфор.

Найбільш поширені ступені окиснення фосфору –3; +3; +5, причому з них найбільш стійка +5. Ступінь окиснення –3 фосфор проявляє в сполуках з металами (фосфідах) та гідрогеном (PH_3 – фосфін). Фосфіди утворюються при взаємодії металів з фосфором:



Фосфіди при взаємодії з водою або кислотами дають фосфін:



Фосфор легко окислюється в повітрі до P_2O_3 , а в кисні – до P_2O_5 :



З киснем фосфор утворює два оксиди – P_2O_3 і P_2O_5 . При взаємодії з водою вони утворюють, відповідно, фосфітну (H_3PO_3) і ортофосфатну (фосфатну) кислоти (H_3PO_4):



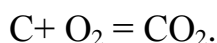
У водних розчинах фосфатна кислота є кислотою середньої сили (за першою ступінню). Солі фосфатної кислоти (фосфати) у великих кількостях використовуються як добрива. Гідрофосфати амонію використовуються як компоненти порошкових засобів пожежогасіння (П-1А, ПФ), вони, крім інгібіруючої дії на полум'я, гальмують процес горіння, завдяки утворенню на поверхні, що горить, ізолюючої плівки розплаву.

5.2.7 Хімічні властивості Карбону та Силіцію

Карбон і Силіцій відносяться до головної підгрупи четвертої групи періодичної системи елементів. Більшість сполук карбону вивчаються в розділі “Органічна хімія”, до неорганічних сполук традиційно відносять оксиди Карбону (CO – чадний газ, CO_2 - вуглекислий газ), карбонатну (вугільну) кислоту та її солі, а також сполуки карбону з металами – карбіди. Відомі також неорганічні сполуки вуглецю – карбоніли.

Карбон утворює декілька алотропних модифікацій: алмаз, графіт, карбін і полікумулен, з яких найбільш поширеною є графіт. Широко зустрічається також аморфний вуглець. Вуглець за звичайних умов – малоактивна речовина, але його активність значно підвищується із зростанням температури. З різних модифікацій Карбону найактивнішою є аморфна, менш активним є графіт і ще менш активним – алмаз.

При спалюванні вугілля, основною складовою частиною якого є карбон, відбувається реакція:

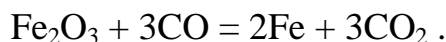


Вуглець також безпосередньо реагує із флуором і при сильному нагріванні за присутності каталізатора з воднем:

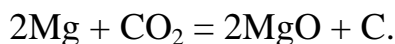


Ступінь окиснення Карбону в його сполуках буває: -4 , $+2$, $+4$. Карбон в неорганічних сполуках може знаходитися в таких станах гібридизації: sp , sp^2 , sp^3 , яким відповідає координаційне число, відповідно, 2, 3, 4.

Оксид Карбону (II) – безбарвний газ без запаху, дуже отруйний. Він може утворюватися під час пожежі в умовах недостатньої кількості кисню. Чадний газ не поглинається у звичайних протигасах, що викликає потребу використовувати ізолюючі протигазу. CO – за підвищених температур сильний відновник, що використовується в металургійних процесах:



Оксид карбону (IV) (вуглекислий газ) – безбарвний газ із слабким кислуватим запахом, не підтримує горіння та дихання. Велика кількість вуглекислого газу небезпечна для людського організму: вже через наявність 7% CO_2 у повітрі людина непритомніє, а за наявності 20% CO_2 настає параліч органів дихання. Вуглекислий газ є більш ефективним флегматизатором, ніж азот і аргон, тому його використовують як газовий засіб пожежогасіння у вогнегасниках типу ВВ (російська аббревіатура ОУ). В цих вогнегасниках CO_2 під тиском 5-20 МПа переходить в рідкий стан. Під час роботи вогнегасника вуглекислий газ, що виходить під тиском з вогнегасника, завдяки інтенсивному випаровуванню та розширенню охолоджується і частково переходить у твердий стан (сухий лід). Він припиняє доступ повітря до осередку загоряння і одночасно охолоджує його, це приводить до припинення процесу горіння. Але найбільш активні метали можуть горіти у вуглекислому газі:

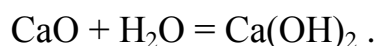


Тому CO_2 не можна використовувати для гасіння таких металів.

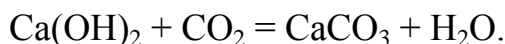
При взаємодії CO_2 з водою утворюється слабка і нестійка двохосновна карбонатна (вугільна) кислота - H_2CO_3 . Солі карбонатної кислоти – карбонати – в більшості не розчинені у воді (крім солей лужних металів та амонію). Нерозчинені у воді карбонати при нагріванні розкладаються на вуглекислий газ та оксид металу:



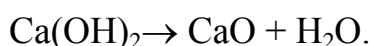
Ця реакція використовується для добування негашеного вапна (CaO). При взаємодії його з водою (процес гасіння) одержують гашене вапно:



Гашене вапно (пушонка) представляє тістоподібний розчин, який при висиханні та взаємодії з вуглекислим газом поступово твердіє, завдяки процесу:

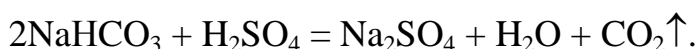


Такі властивості вапна дозволяють використовувати його в якості в'язучого в будівництві. Воно входить до складу будівельних розчинів для кам'яної кладки і штукатурки. Вапно також застосовується при виготовленні силікатної цегли (8-10% вапна + 90-92% піску та біля 7% води від маси сухої суміші). Силікатна цегла один з найбільш поширених силікатних виробів, що використовуються в будівництві. Конструкції з силікатної цегли не витримують довгої дії води і температур більше 500⁰С. Вода поступово розчиняє Ca(OH)₂, а при підвищенні температури починається процес дегідратації:

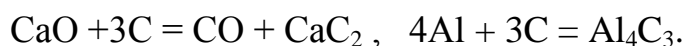


Охолодження водою сильно розігрітих конструкцій з силікатної цегли, що має місце при гасінні пожеж, викликає ще подальше зниження міцності за рахунок вторинного гасіння.

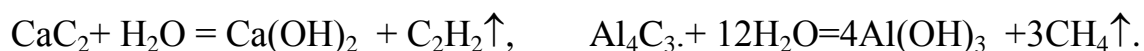
Карбонати лужних металів термічно стійкі - плавляться без розкладення. Найбільш відомими з них є карбонат натрію (Na₂CO₃ - технічна назва "кальцінована сода") і гідрокарбонат натрію (NaHCO₃ - питна сода). Дрібний гідрокарбонат натрію є основою вогнегасного порошку - ПСБ-3. Водний розчин NaHCO₃ є основою лужної складової в хімічно-пінних вогнегасниках. Кислотна складова хімічно-пінних вогнегасників складається з сульфатної кислоти або її суміші з сульфатом феруму. При роботі таких вогнегасників використовується газотворюча реакція:



З металами Карбон утворює карбіди, які утворюються при сильному нагріванні вуглецю з металами або оксидами металів:



Під час взаємодії карбідів з водою утворюються відповідні гідроксиди і вуглеводні:



Виділення горючих газів при взаємодії з водою робить карбіди пожежонебезпечними. Крім того, при гасінні карбідів не можна використовувати воду. При взаємодії карбідів активних металів з водою вуглеводні, що виділяються, можуть займатися за звичайних умов.

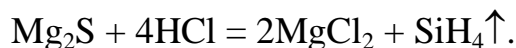
Карбон входить до складу основних палив. Він складає основну частину викопного вугілля. Так, антрацит містить близько 95%, кам'яне вугілля 75-90%, буре вугілля 65-70% карбону. Близько 50% карбону містять торф та деревина. Нафта, нафтопродукти та природний газ також в якості основної складової частини містять карбон. При згорянні всіх палив утворюється вуглекислий газ, вміст якого в атмосфері поступово збільшується. Завдяки поглинанню вуглекислим газом теплового випромінювання, що відбивається від

поверхні землі, підвищується середня температура навколишнього середовища (парниковий ефект). Це явище може привести до суттєвих змін клімату (глобальне потепління). Що, в свою чергу, може привести до плавлення льоду в Арктиці, Антарктиді та Гренландії та підвищення рівня світового океану (затоплення великих площ суші). Для боротьби з цим явищем світовим співтовариством розробляються заходи до зниження викидів парникових газів.

Силіцій є другим за поширеністю елементом земної кори (26,7%). Основними ступіннями окиснення Силіцію є +4 і -4. Ступінь окиснення -4 Силіцій має у сполуках з металами (силіциди) та водородом (силани). Силіциди утворюються за високих температур при взаємодії простих речовин або оксидів металів з кремнієм:



При взаємодії силіцидів з водою та кислотами утворюється суміш силанів ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$), основним серед яких є моносилан - SiH_4 :



Силан при контакт з повітрям і водою самозаймається:

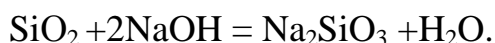


Тому силани є пожежо небезпечними речовинами, які не можна гасити засобами, до складу яких входить вода.

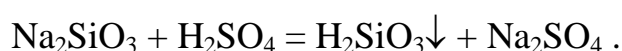
З киснем Силіцій утворює оксид SiO_2 , який є найбільш стійкою сполукою Силіцію. Кристали диоксиду Силіцію зустрічаються у природі у вигляді мінералу кварцу. Звичайний пісок – це дрібний SiO_2 з невеликою кількістю домішок. Пісок широко застосовується в будівництві, для виготовлення скла, цементу, кераміки. Пісок з давніх часів використовується як простіший засіб пожежогасіння. Диоксид Силіцію не реагує з кислотами, крім фторидної (плавикової):



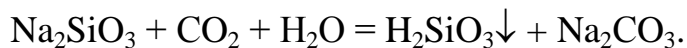
За кімнатної температури SiO_2 повільно реагує з лугами, у разі нагрівання швидкість реакції збільшується:



Ця реакція показує, що SiO_2 – кислотний оксид. Диоксид кремнію з водою не реагує, тому кислоту, яка відповідає цьому оксиду одержують з солей силікатної кислоти – силікатів:



H_2SiO_3 – це умовна формула силікатної кислоти, яка представляє собою драглистий осад – гель змінного складу ($\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$). Силікатна кислота у водних розчинах дуже слабка кислота, вона за силою поступається карбонатній кислоті. Водні розчини розчинених силікатів (натрію і калію) на повітрі поступово реагують з вуглекислим газом (процес карбонізації):

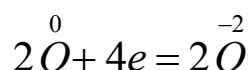


При нагріванні гелю силікатної кислоти він поступово втрачає воду і перетворюється на силікагель – дуже порувату речовину. Силікагель використовують як осушник та адсорбент. Силікагель додають у вогнегасні порошкові засоби для попередження злипання цих порошоків (порошки ПСБ-3, П-1А) або використовують як адсорбент для поглинання газоподібних інгібіторів горіння (порошок СИ-2). Водні розчини силікатів натрію та калію (рідке скло) використовують для протипожежного просочування деревини, тканин та виготовлення вогнезахисних фарб та покриттів. Додавання до води рідкого скла значно підвищує ефективність використання води в пожежогасінні завдяки підвищенню в'язкості таких розчинів та їх здатності прилипати до поверхні твердих матеріалів.

Солі силікатної кислоти – силікати – дуже поширені у природі. Силікати та алюмосилікати складають велику частину земної кори. Природними силікатами є глини, азбест, тальк, слюди, польові шпати, граніти, базальти тощо. До штучних силікатів відноситься скло, кераміка, цементи, рідке скло.

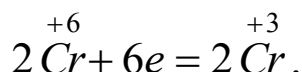
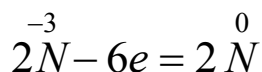
5.2.8 Участь неметалів в процесі горіння

Горіння – це фізико-хімічний процес, для якого характерні три ознаки: хімічне перетворення, виділення тепла та випромінювання світла. Багато хімічних процесів відбуваються з виділенням великої кількості тепла, що приводить до сильного розігріву продуктів реакції та, відповідно, випромінюванню світла. Більшість реакцій горіння можна розглядати як взаємодію відновника (палива) з окисником. В якості палива можуть виступати прості (метали, водень, вуглець) та складні речовини (більшість органічних речовин, чадний газ). До складу палив можуть входити як метали (прості речовини – метали, металоорганічні сполуки), так і неметали (водень, вуглець, чадний газ, вуглеводні). При горінні в переважній більшості випадків в якості окисника виступає кисень повітря. В молекулі кисню оксиген має ступінь окиснення – 0, в продуктах реакції його ступінь окиснення стає –2. Це схематично можна відобразити напівреакцією окиснення:



В якості окисника можуть виступати інші речовини, як прості (галогени, сірка, азот), так і складні (пероксид водню, оксиди нітрогену, концентрована нітратна кислота, перхлорати). Розподіл на пальне та окисник умовний:

так, сірка в реакції з металами виступає в якості окисника, а в реакціях з киснем і галогенами як пальне. Деякі речовини можуть горіти без участі іншої речовини. Прикладом такої реакції є реакція розкладення біхромату амонію:

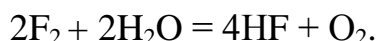


Такі реакції горіння відносяться до внутрішньомолекулярних окисно-відновних реакцій, в них перерозподіл електронів відбувається в межах однієї молекули.

Під час пожежі за звичайних умов окисником виступає кисень, але за наявності інших сильних окисників горіння може відбуватися без участі кисню. Так, горіння багатьох речовин у фторі відбувається більш інтенсивно, ніж у кисні:



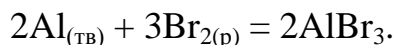
У середовищі фтору горить навіть вода:



З хлором за звичайної температури реагують лужні метали в компактному стані, порошок сурми і мідна фольга:



Деякі речовини інтенсивно реагують з паливом, завдяки тому, що знаходяться за звичайних умов в рідкому або твердому стані, тобто їх концентрація в багаторазів більше, ніж концентрація кисню в повітрі:



Враді наявності джерела кисню (крім повітря) – скрапленій кисень, кисень під тиском – зарахунок підвищення його концентрації в повітрі виникають особливі небезпечні, з пожежної точки зору, умови. Так, в чистому кисні за звичайних умов можуть займатися речовини, що займаються в повітрі тільки за підвищених температур – мінеральні масла, метали середньої активності.

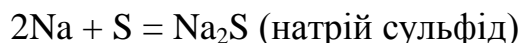
Сильними окисниками є багато складних речовин: HNO_3 та її солі – нітрати, NO_2 , H_2O_2 та пероксиди металів, HClO_4 та її солі – перхлорати, нітропохідні органічних сполук.

Завдання для самоконтролю за темою 5.2

Задача 1.

Записати рівняння реакцій взаємодії неметалів з металами з утворенням солей та записати загальні назви солей утворених при взаємодії металів з неметалами.

Розв'язання:



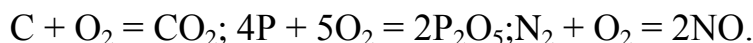
Загальна назва солей утворених при взаємодії металів з неметалами:

$\text{Me}_x\text{S}_y^{-2}$ – сульфід, $\text{Me}_x\text{C}_y^{-4}$ – карбід, $\text{Me}_x\text{N}_y^{-3}$ – нітриди, MeF_y^{-1} – фтори, $\text{Me}_x\text{Si}_y^{-4}$ – силіцид, MeCl_y^{-1} – хлорид, $\text{Me}_x\text{P}_y^{-3}$ – фосфід, MeBr_y – бромід.

Задача 2.

Записати рівняння реакцій взаємодії неметалів з киснем з утворенням оксидів.

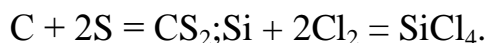
Розв'язання:



Задача 3.

Записати рівняння реакцій взаємодії неметалів з іншими неметаллами.

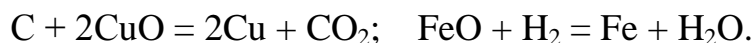
Розв'язання:



Задача 4.

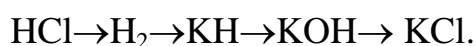
Навести приклади відновлюють малоактивних металів з їх оксидів вуглецем і воднем.

Розв'язання:



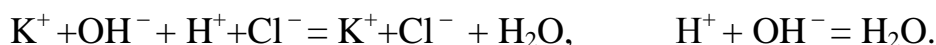
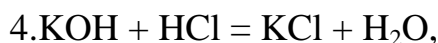
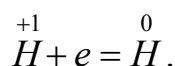
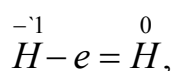
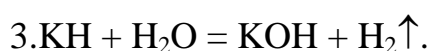
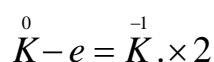
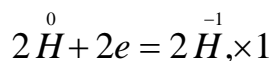
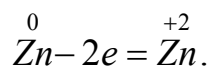
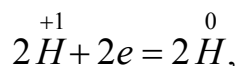
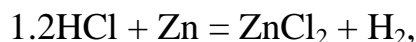
Задача 5.

Записати рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити наступні перетворення:



Кожній речовині дати назву, вказати клас неорганічних сполуке до якого належить кожна сполука. Для окисно-відновних реакцій записати електронні рівняння, для іонно-обмінних – іонні рівняння.

Розв'язання:



Назва речовини та класи сполук: HCl – хлороводородна (соляна) кислота, H₂ – водень, неметал, KH – гідрид калію, KOH – гідроксид калію (основа).

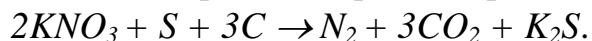
Питання для самоконтролю за темою 5.2

Питання:

1. Які неметали найбільш розповсюдженні в земній корі?
2. Яке значення має озон для життя на землі?
3. Які елементи не можуть проявляти позитивні ступені окиснення?
4. Який склад має повітря? Яка складова частина повітря підтримує горіння?
5. Яка кислота легко реагує зі склом?
6. В чому різниця в дії концентрованої та розбавленої сірчаної кислоти на метали?
7. Які сполуки утворює азот з воднем та киснем? Чи можуть вони бути причиною пожежі?
8. Що таке нітриди?
9. Які вам відомі будівельні матеріали на основі сполук кремнія?
10. Які продукти горіння утворюються: а) при надлишку кисню, б) при нестачі кисню.

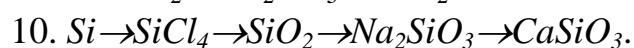
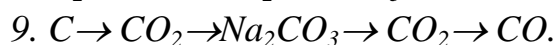
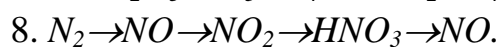
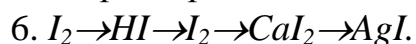
Задачі:

1. Скільки хлороводню можна здобути з 5 г водню і 10 г хлору?
2. Який об'єм кисню (н.у.) потрібний для повного спалювання 30 г сірки?
3. Рівняння реакції горіння чорного пороху має вигляд:



Обчисліть кількість тепла, що вилучається під час згоряння 1 кг чорного пороху.

4. Скільки тепла вилучиться під час згоряння 1 куб.м аміаку за н.у.?
5. Яке з азотних добрив, нітрат амонію чи сечовина, містить більше азоту?
- 6-10. Запишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити наступні перетворення:



ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ ЗА РОЗДІЛОМ 5

Лабораторна робота № 6

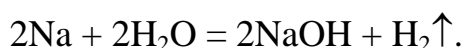
Тема: Хімічні властивості металів

Мета роботи: практичне знайомство з хімічними властивостями металів та їх сполук.

Теоретична частина

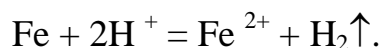
Характерною відзнакою металів є їх **здатність до віддання електронів**. **Активні метали** легко віддають електрони, неактивні важко віддають їх. Активність металів визначається величиною їх стандартного електродного потенціалу. Чим більш негативний стандартний електродний потенціал, тим метал більш активний. Для металів не характерно прийняття електронів, цю властивість виявляють неметали.

Найбільш активні метали (лужні та лужноземельні) бурхливо реагують з водою:



Водень, що утворюється під час реакції, може загорітися або вибухнути. **Тому активні метали не можна гасити водою та водними розчинами**. Більшість інших металів за звичайних умов стійкі до дії води. Це пояснюється їх малою хімічною активністю (Cu, Ag, Au, Pt) або утворенням на поверхні металів стійких поверхневих плівок (Al, Ti, Be).

Метали, що розташовані в ряду активностей до водню, реагують з водними розчинами кислот (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) з виділенням водню:

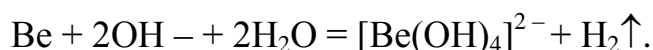


Більш сильні окисні властивості порівняно з іонами H⁺, проявляють азотна й концентрована сірчана кислоти. Під їхню дію здатні окислюватися і деякі неактивні метали (Cu, Ag, Hg):

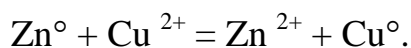


Деякі метали під дією концентрованих кислот **пасивуються**, що пояснюється утворенням на їх поверхні дуже стійких оксидних або солевих плівок.

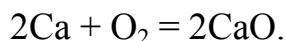
З розчинами лугів реагують метали з **амфотерними** властивостями (Be, Al, Zn):



Метали можуть реагувати з розчинами солей. Більш активні метали витискують менш активні з розчинів їхніх солей:

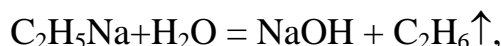
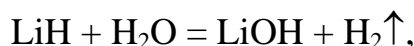


Під дією кисню повітря за звичайних умов досить швидко окислюються тільки активні метали (лужні та лужноземельні):

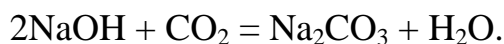
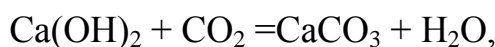


В умовах пожежі активні метали інтенсивно горять. Метали середньої активності (Fe, Al, Zn, Be) в компактному стані не горять. Вони здатні до горіння у вигляді стружки, фольги, тонкого дроту, маленьких шматочків. **Особливо пожежонебезпечні порошки металів**, за деяких умов вони здатні до samozapalювання.

Зі сполук металів найбільше пожежонебезпечні гідриди та карбіди металів, а також металоорганічні сполуки. Їх не можна гасити водою тому, що вони з нею бурхливо реагують з утворенням горючих речовин:



В пожежній справі використовуються деякі луги як адсорбенти вуглекислого газу в протигазах (хімічні поглинники вапняні). В них відбуваються реакції:



Порядок виконання роботи

Дослід 1. Взаємодія металів з киснем повітря

Взяти пінцетом маленький шматок магнієвої стружки і піднести її до полум'я сирника.

Дослід 2. Взаємодія металів з водою. (виконується викладачем).

В хімічний стакан налити води і помістити в нього шматочок натрію. Спостерігати ефект реакції.

Дослід 3. Взаємодія металів з кислотами.

В дві пробірки помістити по шматочку магнію і міді. Додати в обидві пробірки 3-4 краплі розчину сірчаної кислоти;. Порівняти відношення цих металів до розчину сірчаної кислоти. В пробірку помістити шматочок міді і додати декілька крапель концентрованої азотної кислоти. Який газ почне виділятися.

Дослід 4. Взаємодія металів з розчинами лугів.

В дві пробірки помістити по шматочку алюмінію і заліза. Додати до пробірок невелику кількість розчину гідроксиду калію. Порівняти відношення металів до розчинів лугів.

Дослід 5. Взаємодія металів з розчинами солей

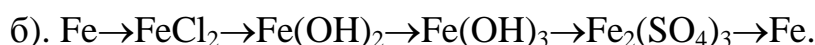
В дві пробірки помістити по шматочку магнію і міді. Додати до пробірок невелику кількість розчину хлориду заліза (Ш). Порівняти відношення металів до розчинів солей.

Оформлення результатів роботи

Скласти рівняння реакцій, що відбуваються, в молекулярній та іонній формах. У висновках сформулювати які метали реагують з водою, кислотами, розчинами лугів і розчинами солей. Які з газів, що вилучаються, є пожежонебезпечними, які токсичними? Які з використаних у роботі речовин можуть викликати запалення?

Питання для письмової відповіді

1. Як змінюються металічні властивості в групах і періодах періодичної системи елементів?
2. Які метали відносяться до лужних, лужноземельних і легких конструкційних?
3. Сформулюйте правила, які визначають можливість реакції металів з водою, кислотами та лугами?
4. Для гасіння яких металів не можна використовувати воду? Чому?
5. Запишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:



Лабораторна робота № 7.

Тема: Хімічні властивості неметалів

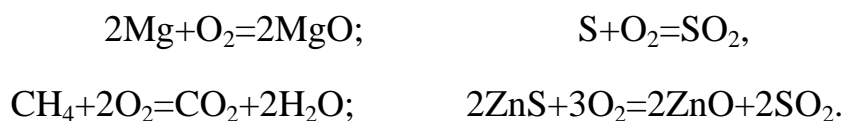
Мета роботи: практичне знайомство з хімічними властивостями деяких неметалів.

Теоретична частина

У періодичній системі неметали розташовані тільки в головних підгрупах наприкінці періоду (крім першого періоду). Усі неметали, крім водню і гелію, є р-елементами. Основна властивість неметалів з точки зору хімії – **здатність до приєднання електронів**. Активні неметали виявляють велику здатність до приєднання електронів, неактивні - невелику здатність до приєднання електронів. Віддають свої електрони неметали тільки більш електронегативним неметалам.

Елементи головної підгрупи восьмої групи періодичної системи елементів (Ne, Ne, Ar, Kr, Xe, Ra) – називаються інертними(благородними) газами. Вони хімічно мало активні, тому не виявляють ні металічних, ні неметалічних властивостей.

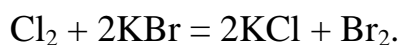
У вигляді простих речовин **неметали виявляють окисні властивості**. Наприклад, кисень взмозі окислювати більшість металів, неметалів і складних речовин:



Для багатьох речовин реакція окислення киснем може відбуватися у вигляді **процесу горіння**. Горіння можуть викликати і деякі інші неметали: фтор та хлор.

Найбільш поширений на землі неметал – **оксиген**. Він складає 21% (за об'ємом) складу повітря. Оксиген входить до складу води, оксидів, гідроксидів та багатьох солей. Оксиген входить до складу всіх рослинних і тваринних організмів. Кисень – речовина, яка підтримує дихання людини та тварин. Алотропна модифікація кисню – озон (O₃) захищає поверхню землі від ультрафіолетового випромінювання.

В головній підгрупі сьомої групи періодичної системи елементів знаходяться **галогени**(F, Cl, Br, I, At), які є типовими неметалічними елементами. Електронегативність в підгрупі галогенів зменшується зверху донизу. Більш активні галогени витісняють менш активні з їх сполук:



Багато простих і складних речовин можуть окислюватися галогенами. Такі реакції можуть відбуватися у вигляді процесу горіння. Особливо вогне-небезпечні газоподібні та рідкі галогени – фтор та хлор. Крім того, ці речови-

ни та їх сполуки є отруйними. Органічні сполуки, до складу яких входять галогени, (фреони, хладони) застосовуються як вогнегасячі засоби.

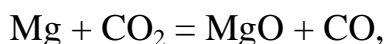
Карбон утворює велику кількість сполук. Кількість сполук карбону перебільшує загальну кількість всіх сполук інших елементів. Більшість сполук карбону відноситься до органічних сполук. До неорганічних сполук вуглецю відносять оксиди карбону (CO, CO₂), карбіди металів (CaC₂, Al₄C₃ та ін.), вугільну кислоту (H₂CO₃) та її солі (NaHCO₃, K₂CO₃, CaCO₃).

Вуглекислий газ утворюється при згорянні вуглецю та вуглецевмісних речовин:



Вуглекислий газ не підтримує горіння, що дозволяє використовувати його під час гасіння пожеж. Він широко застосовується як інертний розріджувач в стаціонарних установках об'ємного гасіння, в ручних вогнегасниках (ОВ-2, ОВ-5) і пересувних вогнегасниках (ВП-2М). Особливістю вуглекисло-го газу є його здатність при дроселюванні утворювати пластівці "снігу". Вогнегасяча концентрація CO₂ для більшості речовин складає 20-30 об'ємних %.

Деякі активні метали горять у вуглекислому газі:



тому його не можна використовувати при гасінні лужних та лужноземельних металів.

Вуглекислий газ утворюється при взаємодії солей слабкої вугільної кислоти (H₂CO₃) з сильними кислотами. Так, в старому пінному вогнегаснику (ВХП-10) при його роботі відбувається реакція:

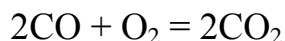


Вуглекислий газ, що виділяється, утворює піну (до розчину NaHCO₃ додані піноутворювачі). Таку піну називають "хімічною піною".

Сухий порошок NaHCO₃ використовується в порошкових засобах гасіння (вогнегасячі порошки). При попаданні в умови підвищеної температури бікарбонат натрію розкладається з поглинанням тепла та вилученням вуглекислого газу:



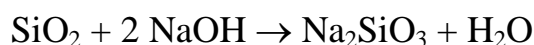
При горінні вуглецевмісних речовин в умовах недостачі кисню замість вуглекислого газу може утворюватися чадний газ (CO). Оксид карбону (II) може горіти в повітрі:



При підвищених температурах CO відновлює більшість металів з їх оксидів.

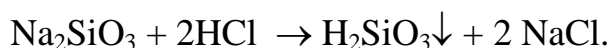


Силіцій за поширенням у земній корі (27,6 %) посідає друге місце після кисню. Більшість гірських порід (кварц, слюда, польові шпати, пісок, глина) – сполуки силіцію. Оксид силіцію (IV) є кислотним. Під час сплавлення з лугами утворює силікати:



Дрібнодисперсний діоксид силіцію (силікагель) є адсорбентом. Силікагель, що насичений хладами, використовувався як вогнегасячий порошок.

З водою SiO_2 не реагує, але іншим шляхом можна здобути дуже слабку метасилікатну кислоту (H_2SiO_3).



Солі силікатної кислоти називаються силікатами. У воді розчиняються лише силікати лужних металів. Водний розчин силікату натрію – це силікатний клей.

Сполуки силіцію мають велике значення в промисловості будівельних матеріалів. Під час прожарювання вапняку (CaCO_3) і глини утворюється цемент. Сполуками кремнію є також кераміка та скло.

Нітроген – у вигляді простої речовини – азоту, основна складова частина атмосфери (78% об.). В вигляді простої речовини азот малореакційноздатен. Азот не підтримує горіння, тому його використовують при гасінні пожеж в замкнених приміщеннях. Найбільш важливими сполуками азоту – є нітрати – солі нітратної (азотної) кислоти. Нітрати є сильними окисниками тому їх суміші с органічними речовинами вибухо небезпечні. Азот також входить до складу солей амонія (NH_4^+).

Фосфор має декілька алотропних модифікацій. Найбільшпоширений з них білий (жовтий), червоний та чорний фосфор. Червоний та особливо білий фосфор - пожежонебезпечні речовини. Білий фосфор схильний до теплового займання, навіть за звичайних умов.

Зі сполук фосфору в пожежній справі використовуються деякі солі ортофосфатної кислоти (H_3PO_4). Так, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ використовується в порошкоподібних засобах пожежогасіння. Деякі солі фосфорної кислоти використовуються також як антипірени.

Порядок виконання роботи

Дослід 1. Добування вуглекислого газу та його властивості.

а) в пробірку внести декілька шматочків мармуру (CaCO_3) і додати 10 мл розчину соляної кислоти. Закрити пробірку пробкою з газовідводною трубкою. Кінець трубки опустити в стакан. Через 2-3 хвилини внести запалену

лучину в стакан, заповнений вуглекислим газом. Що відбувається з полум'ям лучини?

б) в пробірку налити 2-3 мл концентрованого розчину гідрогенкарбонату натрію та додати 2-3 мл розчину сірчаної кислоти. гідрогенкарбонату натрію та додати 2-3 мл розчину сірчаної кислоти. Спостерігати зміни, що відбуваються.

в) повторити дослід б) з тією різницею, що до розчину гідрогенкарбонату додати декілька крапель будь-якого піноутворювача.

Дослід 2. Добування кисню та його властивості.

В пробірку налити 5-7 мл розчину пероксиду водню (H_2O_2), додати в нього 1 мікрошпатель MnO_2 . Після початку реакції розкладання H_2O_2 піднести до отвору пробірки лучину, що тліє. Що спостерігається?

Дослід 3. Добування нерозчинних силікатів.

В пробірку налити декілька крапель розчину силікату натрію. Після чого додати стільки ж розчину хлориду кальцію та інтенсивно встряхнути. Пробірку перевернути. Відмітити втрату розчином текучості.

Дослід 4. Одержання гелеподібних вогнезахисних покриттів.

У прилад для розпилювання рідин (Рис.2) залити в одну ємкість розчин силікату натрію, в іншу розчин хлориду кальцію. Направити форсунки приладу на екран, включити розпилювач на декілька секунд. Спостерігати на екрані утворення шару вогнезахисного гелю.

Дослід 5. Горіння сірки у повітрі.

Покладіть невелику грудочку сірки в залізну ложечку, нагрійте її на полум'ї газового пальника до займання сірки. Зверніть увагу на колір полум'я та на запах продуктів горіння..

Дослід 6. Адсорбційні властивості активованого вугілля.

Налийте в пробірку блідий розчин чорнил будь-якого кольору, додайте трохи порошку активованого вугілля, закрийте пробірку пробкою і добре збовтайте. Зверніть увагу на зміну забарвлення розчину чорнил.

Оформлення результатів роботи

Скласти рівняння реакцій, що відбуваються, в молекулярній та іонній формах. Для окислювально-відновних реакцій записати електронні рівняння та визначити окислювач та відновник.

Питання для письмової відповіді.

1. Як змінюються неметалічні властивості в групах і періодах періодичної системи елементів?
2. Який склад має повітря? Яка складова частина повітря підтримує горіння?
3. Що таке гідриди металів? Чи можна для їх гасіння використовувати воду?
4. Які сполуки утворює азот з воднем та киснем? Чи можуть вони бути причиною пожежі?

5. Що таке карбіди металів? Як вони реагують з водою?

6. Запишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:

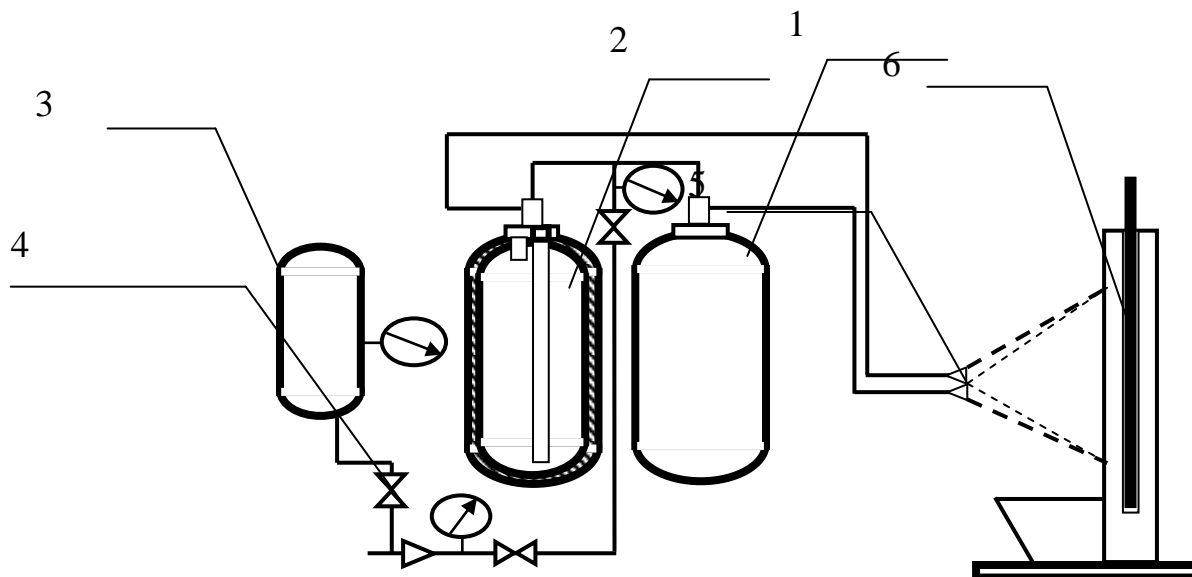
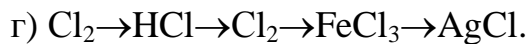
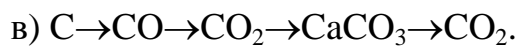
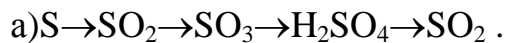


Рис.2. – Схема експериментальної лабораторної установки для дослідження явища гелеутворення

1 – ємкість з водним розчином силікату лужного металу; 2 – ємкість з водним розчином солі багатовалентного металу; 3 – компресор; 4 – вентиль; 5 – розпилювач; 6 – змінний екран

РОЗДІЛ 6

ХІМІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Тема 6.1 Теорія хімічної будови органічних сполук

6.1.1 Загальні відомості. Теорія хімічної будови

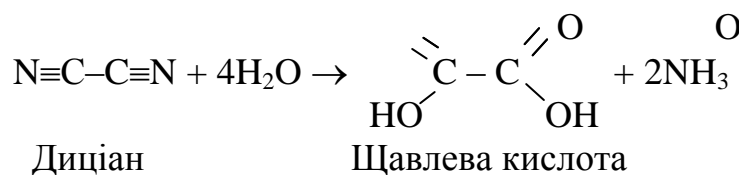
Органічна хімія - наука, що вивчає сполуки карбону (вуглецю) з іншими елементами. Найчастіше вуглець утворює сполуки з такими елементами, як гідроген, кисень, нітроген, сульфур, фосфор. На сьогоднішній день синтезовано сполуки вуглецю майже з усіма елементами періодичної системи Д.І.Менделєєва (крім благородних газів).

Назви "органічна хімія", "органічні речовини" походять від слова "організм". Ці назви ввів у науку у 1806 р. відомий шведський хімік Я.Берцеліус. На його думку, органічна хімія повинна вивчати речовини рослинного та тваринного походження, які він назвав **органічними речовинами**. Ці назви збереглися і до сьогодні, хоча зміст їх історично змінився.

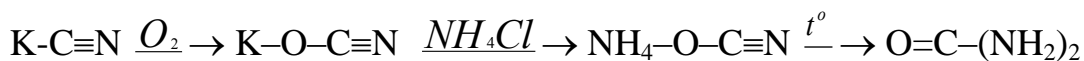
Я.Берцеліус (1827р.) у своєму підручнику з хімії вперше виділив сполуки вуглецю і водню в окремий розділ. Проте, під впливом ідеалістичної філософії, яка панувала на той час, Я.Берцеліус і багато його сучасників вважали, що утворення органічних речовин відбувається з участю потаємної і недоступної для пізнання "життєвої сили" (по-латинськи *visvitalis*). Цей погляд на утворення органічних речовин одержав назву **віталізму**.

Суть життєвої сили ніхто не міг пояснити, але мали на увазі, що в основі її лежить божествене і надприродне начало. Віталістична теорія твердила, що хіміки можуть будувати органічні речовини тільки з готових природних органічних матеріалів, а на самому початку для створення цих речовин необхідна "життєва сила організму". Отже, ця теорія заперечувала можливість синтезу органічних речовин поза організмом рослин і тварин, і тим самим ставилась перешкода на шляху розвитку хімічної науки, зокрема органічної хімії.

Наука спростувала і відкинула погляди про існування "життєвої сили", нібито необхідної для створення органічних речовин. Ще за життя Берцеліуса почали з'являтися експериментальні роботи, в яких було показано, що органічні сполуки можна добувати з неорганічних речовин руками хіміків в лабораторії, шляхом синтезу. Учень Я.Берцеліуса німецький хімік Ф.Велер у 1824р. з води і неорганічної речовини диціану добув досить поширену речовину в рослинному світі – щавлеву кислоту.



Надзвичайно важливе значення для дальшого розвитку органічної хімії мав синтез сечовини (речовини тваринного походження), який був проведений також Ф.Велером у 1828р. Упарюючи розчин неорганічної сполуки ціанату амонію, вінуперше хімічним шляхом добув типовий продукт життєдіяльності тварин – сечовину і вказав шлях її синтезу з неорганічних речовин:



Ціанідкаліюціанамідкаліюціанатамоніюсечовина

Синтезсечовинизавдавдоситьвідчутногоударуповіталізму, оскількидові-
вможливістьсинтетичногодобуванняорганічнихречовинзнеорганічних, ітому-
маввеликезначеннядляподальшогорозвиткуорганічноїхімії. Післяздійснення-
цьогосинтезупочавсяперіодрозвиткусинтетичноїорганічноїхімії.

Докінця 60-хроків 19 ст. хімікивідкрилиявищеізомерії, ввелипоняттяго-
мологіїігомологічнихрядів, атомамолекули, атомнихмас, валентностіелемен-
тів. У 1858р. було встановлено, що вуглець – чотиривалентний (А. Кекуле,
А.Кольбе) і його атоми можуть сполучатись між собою в довгі ланцюги
(А.Кекуле, А.Купер). Купер запропонував зображати зв'язки між атомами в
хімічних сполуках за допомогою рисок. Всі перелічені відкриття стали важ-
ливою передумовою для створення О.М. Бутлеровим теорії хімічної будови
органічних сполук.

Основна ідея теорії хімічної будови органічних сполук була сформу-
льована О.М. Бутлеровим у 1861 р. Суть цієї теорії полягає ось у чому.

1. Атоми в молекулах органічних речовин сполучені між собою в певному порядку. Послідовність сполучення атомів у молекулі О. М. Бутле-
ров назвав “хімічною будовою” або “структурою молекули”.

2. Атоми в молекулах органічних речовин сполучені між собою від-
повідно до їх валентності. Вуглець у молекулах органічних сполук чотирива-
лентний.

3. Властивості молекул органічних речовин залежать від природи атомів, що входять до складу молекул, від кількості цих атомів і від порядку їх сполучення в молекулі, тобто від хімічної будови молекули.

4. Органічні речовини з однаковими якісним і кількісним складом, але різною хімічною будовою – ізомери – мають різні хімічні властивості.

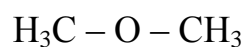
5. Знаючи властивості органічних речовин, можна встановити їх хі-
мічну будову.

6. Реакційна здатність (хімічна активність) атомів, що входять до складу молекули органічної речовини, може змінюватись в залежності від то-
го, з якими іншими атомами вони сполучені в даній молекулі. Ця зміна хіміч-
ної активності атомів зумовлюється взаємним впливом безпосередньо сполу-
чених (сусідніх) атомів, а також взаємним впливом атомів через інші атоми
(посередній вплив).

Великим успіхом теорії хімічної будови було обґрунтування явища ізомерії, яке протягом майже сорока років не знаходило теоретичного пояснення. Наприклад, дві різні речовини – етанол і диметиловий ефір – мають одну і ту ж саму молекулярну формулу C_2H_6O , але різну хімічну будову:



Етанол



Диметиловий ефір

Це зумовлює їх різні властивості. Так, етанол добре розчиняється у воді, за звичайних умов – рідка речовина, реагує з металічним натрієм, в той час як диметиловий ефір – газоподібна речовина, не розчиняється у воді і не взаємодіє з металічним натрієм.

Теорію хімічної будови О. М. Бутлеров та його учні, а потім і інші хіміки підтвердили, синтезувавши всі передбачені ізомери найпростіших органічних речовин. Так, були синтезовані ізобутан, ізобутилен, третинні спирти тощо.

6.1.2 Класифікація та номенклатура органічних речовин

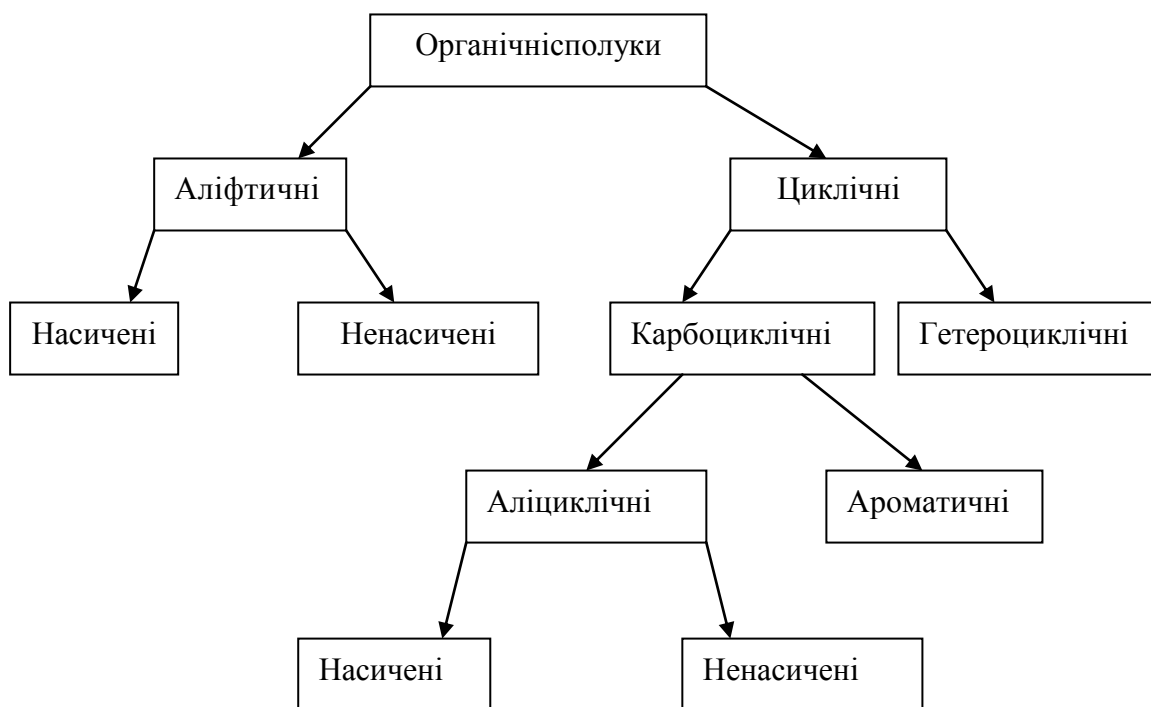


Рисунок 24 – Класифікація органічних сполук

Сучасна класифікація органічних сполук ґрунтується на теорії хімічної будови. За основу класифікації прийнято особливості будови вуглецевого ланцюга, тому класифікація органічних сполук за будовою може виглядати таким чином (рис.24).

Органічні сполуки розподілено на класи, залежно від складу і будови. Ознакою класу є так звана **функціональна група**, яка визначає типові хімічні

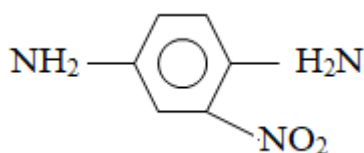
властивості сполук цього класу. Найважливіші класи органічних сполук наведено в таблиці 4.

Таблиця 4 –Класи органічних сполук

Функціональна група	Клас сполук	Загальна формула
галогени	галогенпохідні	R–Hal
гідроксильна – OH	спирти, феноли	R–OH
карбонільна – C=O	альдегіди та кетони	$\begin{array}{cc} \text{R}-\text{C}=\text{O}, & \text{R}-\text{C}=\text{O} \\ & \\ \text{H} & \text{R} \end{array}$
карбоксильна – COOH	карбонові кислоти	R–COOH
нітрогрупа – NO ₂	нітропохідні	R–NO ₂
аміногрупа – NH ₂	аміни	R–NH ₂
сульфогрупа – SO ₃ H	сульфонові кислоти	R–SO ₃ H
меркаптогрупа - SH	тіоспирти (меркаптани)	R–SH

*R – аліфатичний, ароматичний або гетероциклічний радикал.

Відомо багато класів органічних сполук і кількість їх постійно збільшується. Існують сполуки, молекули яких містять декілька функціональних груп, до того ж вони можуть бути різними, наприклад:



(2 – нітро – 1, 4 – діамінобензен)

На початку розвитку органічної хімії нові сполуки отримували випадкові назви, які були пов'язані з їх походженням, кольором, запахом та іншими властивостями, наприклад, мигдалева, лимонна, яблучна кислоти – тривіальна номенклатура (деякі тривіальні назви збереглися й досі). Розвиток теоретичних засад органічної хімії призвів до виникнення раціональної номенклатури. Згідно з раціональною номенклатурою, всі сполуки гомологічного ряду вважають похідними найпростішої сполуки цього ряду (основні принципи раціональної номенклатури збереглися в сучасних номенклатурних правилах).

Сучасна номенклатура базується на класифікації органічних сполук – це номенклатура IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), що визнана хіміками всього світу. Її основи було закладено ще в 1892 р. на міжнародному конгресі хіміків у Женеві (Женевська номенклатура), було прийнято близько 60 правил утворення назв органічних сполук, які пізніше були перероблені та доповнені. У 1957 р. було надруковано правила номенклатури IUPAC, які затвердили деякі тривіальні назви, уніфікували й звели в єдину

систему принципи номенклатур, що існували раніше: систематичної (замісникової), радикально-функційної та ін.

Розглянемо основи утворення назв органічних сполук згідно з правилами IUPAC, а докладніше будемо вивчати їх разом з вивченням різних класів органічних сполук.

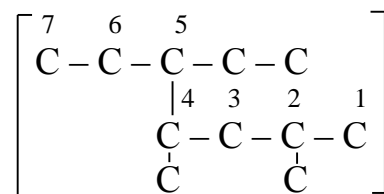
6.1.3 Основні правила номенклатури аліфатичних та простих ароматичних сполук

1. Нормальні насичені вуглеводні загальної формули C_nH_{2n+2} зветься **алканами**: CH_4 – метан, C_2H_6 – етан і т. д. Для цих назв характерною особливістю є наявність суфіксу – **ан**.

2. Назви нормальних одновалентних радикалів (алкільних груп) утворюються від назви відповідного алкану, замінюючи суфікс – **ан** на суфікс – **ил(іл)** (метан – метил, етан – етил, пропан – пропіл).

3. Назви заміщених алканів можна отримати, якщо взяти за основу найдовший вуглецевий ланцюг у молекулі, а нумерацію атомів виконувати таким чином, щоб замісники отримали найменші номери.

4. Назви ненасичених вуглеводнів (алкенів і алкінів) утворюються від назви відповідного алкану, замінюючи суфікс – **ан** на суфікс – **ен** у випадку алкенів (етен, пропен, бутен), а у випадку алкінів – на суфікс – **ин (ін)** (етин, пропін, бутин).

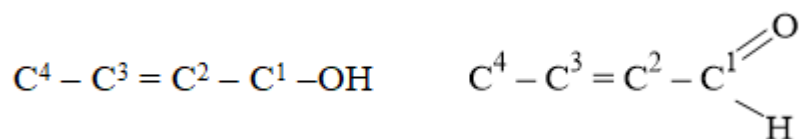


5. Деякі атомні групи відносять до головних функціональних груп, які визначають клас сполуки. Вони визначаються в кінці за допомогою суфіксу. Функціональні групи розподіляються згідно правила пріоритетності (за “старшинством”). Якщо молекула має декілька функціональних груп, то та, що має пріоритет, позначається в назві суфіксом, а всі інші позначаються префіксом. У таблиці 5 наведені деякі головні функціональні групи, розміщені згідно з правилом пріоритетності.

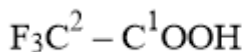
Таблиця 5 – Головні функціональні групи

Група	Назва класу	Інша назва	Префікс
- COOH	алканова кислота	карбонова кислота	карбокси –
- COOR	алкін...алканоат	естер	алкокси – карбоніл
-SO ₃ H	алкан сульфонова кислота		сульфо –
- COX	алкалоїд галогенід	ацилгалогенід	галогенокарбоніл –
- CONH ₂	алканамід	амід	карбоноїл –
- CHO	алканаль	альдегід	форміл –
>C=O	алканон	кетон	ето – (окса)
- C≡N	алканонітріл	ціанід	ціан –
- OH	алканол	спирт	окси – (гідроокси)
- SH	алкантіол	меркаптан	меркапто –
- NH ₂	алканамін	амін	аміно –

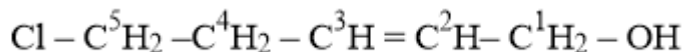
6. Якщо головна функціональна група є кінцевою, то вуглецевий атом, з яким вона сполучена, отримує номер (локант) один. Якщо сама функціональна група містить карбон, то нумерацію починають з атома карбону головної функціональної групи. Якщо головна функціональна група не кінцева, то атоми основного вуглецевого ланцюга нумерують таким чином, щоб той, що сполучений з функціональною групою, отримав найменший номер:



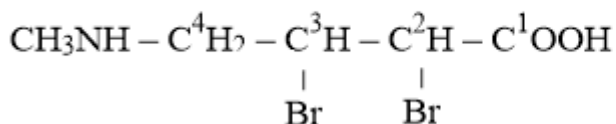
Назви більшості другорядних за важливістю атомних груп позначаються префіксом перед назвою основного вуглеводню або сполуки, що містить головну функціональну групу. Це галогени, нітрозогрупа (NO), нітрогрупа (NO₂), алкоксигрупи (RO). Нумерацію цих замісників також здійснюють згідно з правилом найменшого можливого локанта, за умов дотримання правила пріоритетності головних функціональних груп. Назви цих замісників розміщують перед назвою сполуки за алфавітом, наприклад, бром попереду хлору. Правило зберігає свою чинність і при додаванні префіксів ді - , три - , тетра - ..., щоб позначити кількість однакових груп (двох, трьох, чотирьох,...), тобто трибром пишуть попереду дихлор. Якщо вуглецевий атом має два або більше однакових замісників, то номер атома повторюється стільки, скільки є замісників:



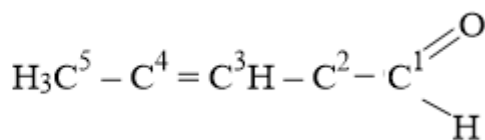
2,2,2 – трифторетанова кислота



5 – хлорпентен – 2 – ол – 1

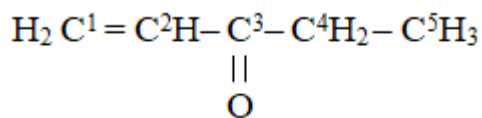


2,3 – дибром – 4 – N – метиламінобутанова кислота

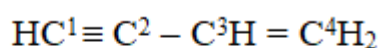


4 – метоксипентен – 3 – аль - 1

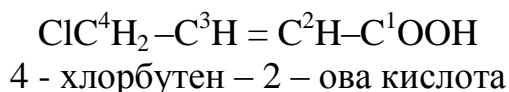
Якщо молекула містить водночас функціональну групу і кратний зв'язок, то в першу чергу в назві позначають подвійний зв'язок, а потім потрійний, тобто спочатку пишуть суфікс –ен, а потім –ин



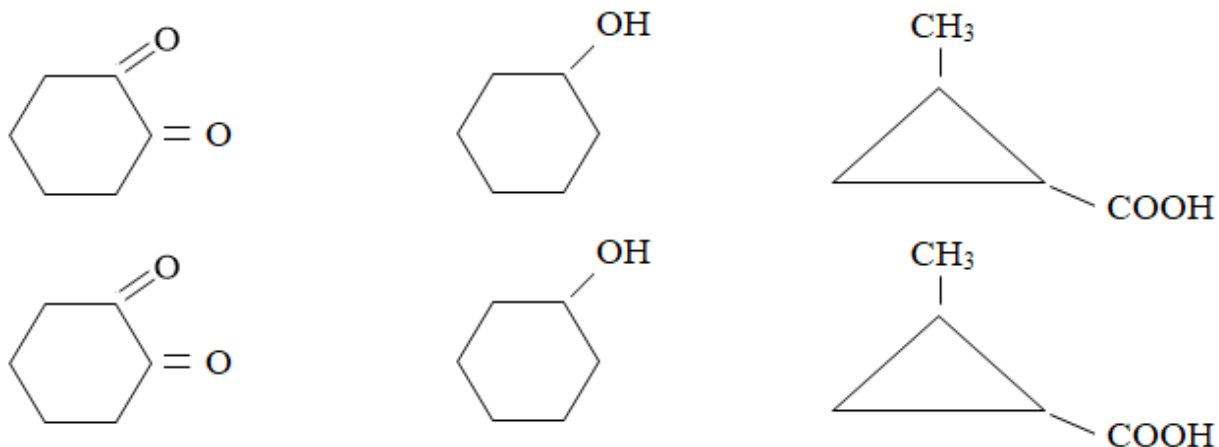
Пентен – 1 – он – 3



бутен – 1 – ин – 3



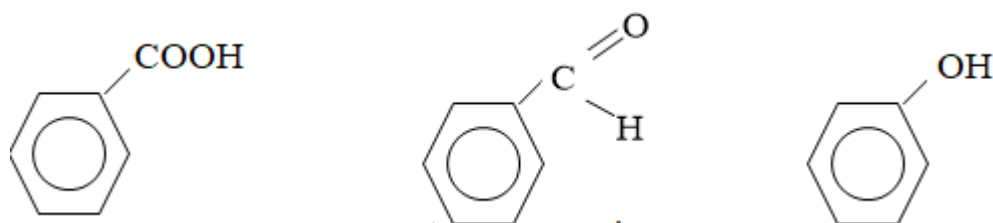
7. Аліциклічні сполуки класифікують як циклоалкани, а їх похідні називають як похідні циклоалканів:



Циклогексадіон-1,2 Циклогексанол 2 – метилциклопропанкарбонова кислота

У випадку ароматичних сполук значну кількість тривіальних назв затверджено як кореневі назви, а їх похідні називають згідно з вищенаведеними правилами. Одновалентні групи C_6H_5- і $C_6H_5-CH_2-$ називають відповідно *феніл* та *бензил*.

Тривіальні назви деяких найважливіших похідних бензену:



Бензойна кислота

Бензальдегід

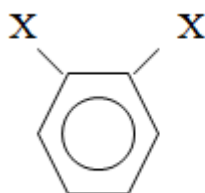
Фенол



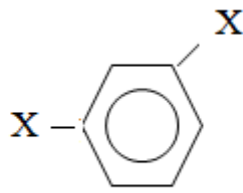
Анілін

Толуен

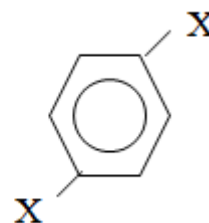
Розташування замісників у бензеновому ядрі відносно один одного позначається цифрами згідно з правилом пріоритетності груп. Але для похідних бензену, що мають два замісника, часто застосовують терміни *орто* -, *мета* -, *пара* -, які позначають розміщення замісників в 1,2 - , 1,3 - і 1,4 - положеннях відповідно:



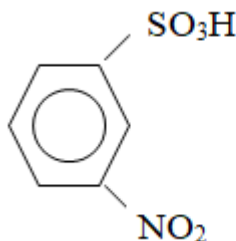
1,2 – (орто -)



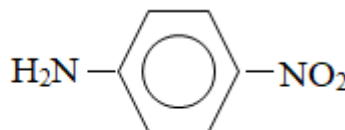
1,3 – (мета -)



1,4 – (пара -)



м – нитробензенсульфанова
кислота



п - нітроанілін

6.1.4 Хімічний зв'язок в органічних сполуках

Органічним сполукам властиві ковалентні зв'язки. Згідно з сучасною теорією молекулярних орбіталей (МО), електрони розподілені на молекулярних орбіталях подібно тому, як в атомах електрони розміщені на атомних орбіталях (АО). Теорія МО заснована на розв'язуванні рівняння Шредингера. МО розрізняються виглядом і енергією. (Слід зауважити, що коли йдеться про енергію орбіталі, то мають на увазі енергію електрона, розміщеного на цій орбіталі).

Орбіталь – це елемент простору, в якому ймовірність знаходження електрона дорівнює 95%. Існують різні типи орбіталей, що мають різні розміри та форми. Зручно зображувати орбіталі у вигляді “хмарок”. Цю електронну хмару можна уявити, як нечітку фотографію електрона, що швидко рухається. Форма хмари – це форма орбіталі. При утворенні ковалентного зв'язку електронні хмари перекриваються з утворенням спільної, на якій розміщені обидва електрони (рис.24).

Міцність зв'язку залежить від ступеня перекривання атомних орбіталей. Якщо перекривання відбувається таким чином, що максимум перекривання знаходиться на лінії, що з'єднує ядра атомів (вісь симетрії), то кажуть, що це зв'язок **σ -типу**, який має вісь симетрії l_x . Якщо орбіталі, що перекриваються, орієнтовані паралельно одна одній, а максимум перекривання знаходиться поза лінією, що з'єднує атомні ядра, то йдеться про **π -зв'язок**, він має площину симетрії (рис.25)

Хімічна символіка передбачає зображення як σ - так і π - зв'язків у вигляді однакових рисок, хоча ці зв'язки якісно різні. Існують прості, подвійні й потрійні зв'язки. Хімічний зв'язок, утворений за рахунок одної успільненої електронної пари, має назву **одинарного** або **простого (σ) зв'язку**. Зв'язки,

що утворені двома або трьома електронними парами, мають назву **кратних** зв'язків, **подвійних** або **потрійних**.

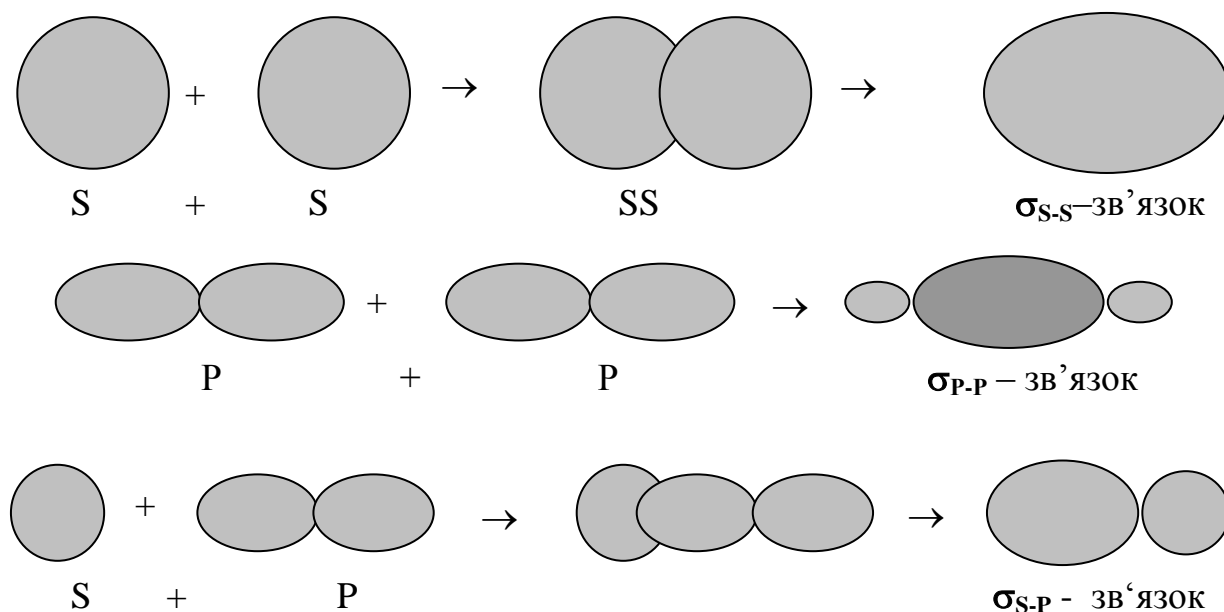


Рисунок 24 – Схема утворення σ - зв'язків

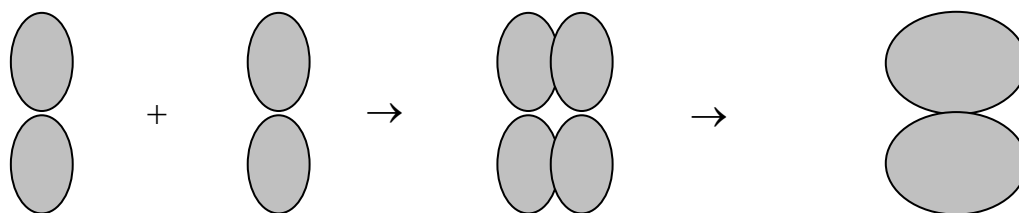


Рисунок 25 – Схема утворення π - зв'язку

Ковалентний зв'язок характеризується енергією, довжиною, полярністю, поляризованістю й просторовим спрямуванням.

Енергія дисоціації зв'язку – це енергія, яка потрібна для розщеплення окремого зв'язку з утворенням двох нейтральних атомів. Її виражають у Дж/моль. Чим більшою є енергія зв'язку, тим міцніший зв'язок.

Довжина зв'язку – це відстань між ядрами атомів, що утворюють хімічний зв'язок.

Електронегативність – це здатність атомів певного елемента відтягувати електрони від сусідніх атомів, її можна визначити за шкалою електронегативностей, запропонованою Л. Полінгом (табл.6).

Атом з більшим значенням електронегативності відтягує електронну густину в молекулі від сусіднього менш електронегативного атома.

Карбон знаходиться в середині шкали електронегативності і може проявляти різну електронегативність, у залежності від його гібридизації. Більшість елементів, що входять до складу органічних речовин, виявляють більшу електронегативність, ніж карбон, тому він звичайно має частковий позитив-

ний заряд. Полярність зв'язків залежить від різниці електронегативностей сполучених між собою атомів. Чим більша різниця, тим більш полярний зв'язок. Мірою розподілу зарядів є **дипольний момент** зв'язку.

Таблиця 6 – Електронегативність елементів за Полінгом

Елемент	K	Na	Li	Mg	Al	Si	H	C	S	N	Cl	Br	I	O	F
Електронегативність	0,8	0,9	11,0	11,2	11,5	11,8	22,1	22,5 22,6 2 [*] 22,7 5 ^{**}	22, 5	33,0	33,0	22,8	22,5	33,5	44,0

* – для карбону зподвійним зв'язком ** – для для карбону потрійним зв'язком

Хімічний зв'язок має ще одну характеристику – **поляризованість**, яка визначається здатністю змінювати свою полярність під впливом зовнішніх дій. Поляризованість визначається рухливістю електронів у зв'язку.

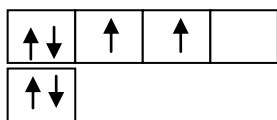
Ковалентні зв'язки завжди мають певну спрямованість у просторі, тобто електронні пари, які утворюють зв'язок, розташовані таким чином у просторі, щоб сили відштовхування між ними були якнайменшими. Між напрямками ковалентних зв'язків атома утворюється **валентний кут**. Наприклад, у молекулі метану цей кут становить 109°28'; етилену – 120°; ацетилену – 180°.

В органічних сполуках найчастіше трапляються вуглець–вуглецеві і вуглець–водневі ковалентні зв'язки. Причому атоми вуглецю можуть утворювати між собою одинаргі, подвійні і потрійні ковалентні зв'язки. Розглянемо порівняння деяких параметрів у сполуках з різними типами зв'язку: на прикладі етану етилену і ацетилену (табл. 7).

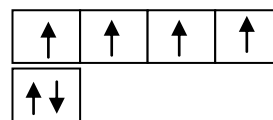
Таблиця 7 – Будова молекул етана, етилен, ацетилен

Параметри	H ₃ C–CH ₃ етан	CH ₂ =CH ₂ етилен	H–C≡C–H ацетилен
зв'язок C – C			
валентний стан атома C	<i>sp</i> ³	<i>sp</i> ²	<i>sp</i>
довжина зв'язку C – C, н.м	0,154	0,133	0,120
енергія зв'язку, кДж/моль	350	607	831
електронегативність атома C	2,5	2,62	2,75
зв'язок H – C			
довжина зв'язку C – C, н.м	0,109	0,108	0,106
енергія зв'язку, кДж/моль	402	436	473
дипольний момент, Д	0,4	0,6	1,0

Атом карбону має шість електронів, які розміщені на двох електронних шарах:



C – основний стан C-атома



C* – збуджений стан C-атома

В основному стані атом карбону має тільки два неспарених електрони. Оскільки в процесах утворення хімічного зв'язку беруть участь лише зовнішні **валентні** електрони, а валентність визначається кількістю неспарених електронів, то карбон повинен бути двовалентним елементом. Проте, в переважній більшості органічних сполук карбон чотиривалентний. Цю валентність він виявляє у збудженому стані, коли один електрон з $2s$ – підрівня переходить на вакантну $2p$ – орбіталь. Тобто в такому стані карбон має вже чотири неспарених електрони – $1s$ і $3p$ – електрони. Можна припустити, що чотири зв'язки атома карбону з чотирма однаковими атомами (наприклад, атомами гідрогену) повинні бути нерівноцінними. Але було безперечно доведено, що в симетрично побудованих молекулах типу CH_4 всі чотири зв'язки рівноцінні й спрямовані до вершин правильного тетраедра. Цю рівноцінність у квантовій механіці пояснюють **гібридизацією** валентних орбіталей у процесі переходу їх у збуджений стан. Тобто при утворенні молекули різні атомні орбіталі змішуються з утворенням такої ж кількості однакових за формою та енергією гібридних орбіталей.

Утворення чотирьох рівноцінних орбіталей з одної s -орбіталі та трьох p -орбіталей називається **sp^3 – гібридизацією** (sp^3 означає, що орбіталь гібридна й на чверть складена з s – орбіталі та на три чверті – з p – орбіталей). Гібридна sp^3 – орбіталь має форму несиметричної об'ємної вісімки, витягнутої в один бік (рис.26).

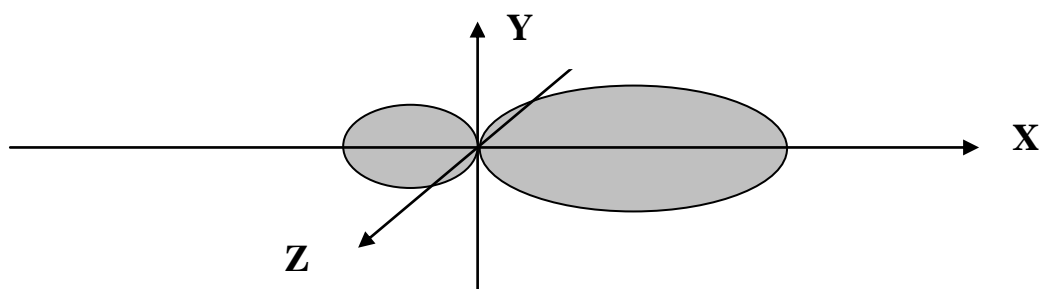


Рисунок 26 – Форма однієї sp^3 – гібридної орбіталі

Така гібридна форма орбіталей сприяє більшому перекриванню з електронними орбіталями інших атомів, ніж перекривання окремих s – і p – орбіталей. Гібридні електронні орбіталі, внаслідок взаємного відштовхування електронів, розташовані в просторі на максимальній віддалі одна від одної й спрямовані в просторі під кутом $109^\circ 28'$, тобто до вершин правильного тетра-

едра (таку гібридизацію називають також тетраедричною гібридизацією) (рис.27).

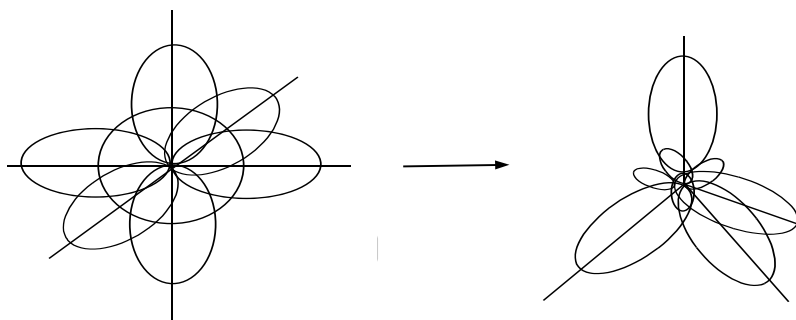


Рисунок 27 – Схема sp^3 – гібридизації

Таким чином можна визначити гібридизацію як засіб, за допомогою якого молекула набуває форму, зумовлену відштовхуванням електронних пар валентних оболонок.

Якщо s – орбіталь атома карбону гібридизується тільки з двома p – орбіталями, то виникають три нові рівноцінні sp^2 – гібридні орбіталі. Тобто sp^2 – гібридна орбіталь на третину складена з s – орбіталей і на $2/3$ з p – орбіталей. sp^2 – орбіталі за формою подібні sp^3 – орбіталям, але інакше розташовані в просторі – під кутом 120° одна відносно одної й спрямовані до вершини правильного трикутника (рис.28).

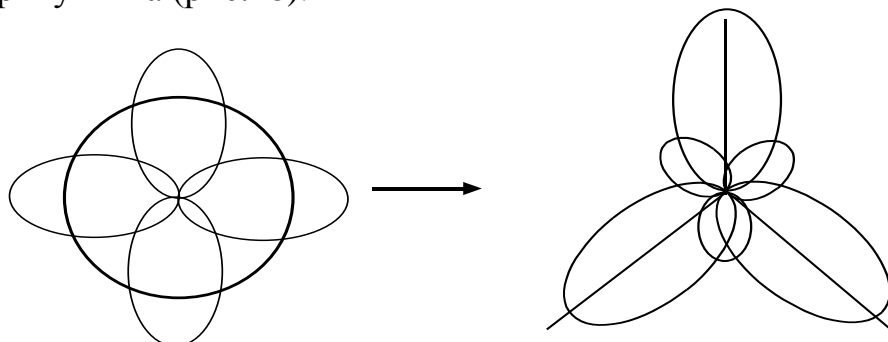
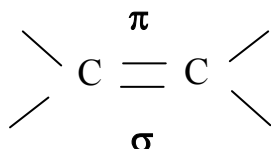


Рисунок 28 – Схема sp^2 – гібридизації

При перекриванні sp^2 – гібридних орбіталей утворюється простий σ - зв'язок, а при перекриванні негібридизованих p – орбіталей - π - зв'язок. Зображується він так:



Якщо гібридизується одна s – орбіталь з p – орбіталлю, то утворюються дві нові однакові sp – гібридизовані орбіталі, які складаються з s – і наполовину з p – орбіталей. Дві sp – гібридні орбіталі розміщені симетрично, їх осі

співпадають, але спрямовані в протилежні боки (під кутом 180°). sp – гібридизацію називають “лінійною” або “діагональною”(рис.29).

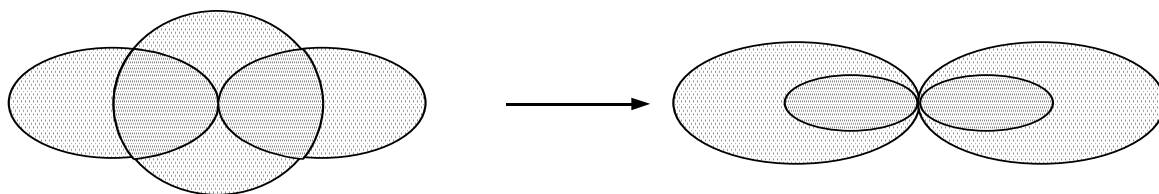


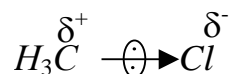
Рисунок 29 – Схема утворення sp – гібридних орбіталей карбону

При цьому дві p -орбіталі залишаються негібридизованими, зберігають форму об’ємних вісімок і беруть участь в утворенні потрійного зв’язку.

Отже, карбон в органічних сполуках може перебувати в трьох валентних станах, які характеризуються відповідно sp , sp^2 , sp^3 – гібридизацією його орбіталей. Щоб визначити стан гібридизації атома карбону, треба підрахувати кількість атомів або груп атомів, які сполучені з цим атомом, а потім скористатися правилом: чотири атоми біля атома карбона відповідають його sp^3 – гібридизації, три атоми – sp^2 – гібридизації, два атоми – sp – гібридизації.

6.1.5 Електронні ефекти органічних сполук

В молекулах органічних речовин під впливом наявних у них різних за своєю природою атомів або групи атомів відбувається перерозподіл електронної густини хімічних зв’язків. У симетричній молекулі, яка складається з подібних за електронегативністю атомів (за умови, що молекула перебуває в статичному стані), електронна густина розподілена рівномірно. Якщо молекула побудована з різних за електронегативністю атомів, то в цьому випадку відбувається зміщення електронної густини в бік атома або групи атомів з більшою електронегативністю. Наприклад, в молекулі метилу атом хлору як більш електронегативний викликає зміщення електронної густини на себе:



У зв’язку з цим σ - зв’язок $C - Cl$ стає полярним. На атомі хлору виникає негативний δ^- - заряд, а на атомі карбону – рівний за величиною, але протилежний за знаком позитивний δ^+ - заряд.

Зміщення електронної густини в ковалентному зв’язку впливає не тільки на ті атоми, які безпосередньо сполучає дана електронна пара, але передається й на інші атоми.

Здатність певної групи атомів або окремого атома викликати зміщення електронної густини вздовж σ - зв’язків під впливом різних за своєю природою атомів або груп атомів за рахунок електростатичної індукції називається **індукційним ефектом** (J – ефектом). Схематично індукційний ефект позначають

прямою стрілкою \rightarrow , яка напрямлена в бік більш електронегативного атома або групи атомів, що викликають зміщення електронної густини на себе.

Індукційний ефект може бути позитивним (+J) і негативним (-J). Якщо атом або група атомів викликають зміщення електронної густини від себе на сусідні зв'язки (відштовхують від себе електронну густину), то такий індукційний ефект називається "позитивним". Протилежний ефект, коли атом або група атомів відтягують електронну густину сусідніх зв'язків на себе, називається "негативним" індукційним ефектом.

+J – ефект виявляють: а) менш електронегативні, ніж карбон елементи, наприклад, лужні метали; б) групи з повним негативним зарядом, наприклад

O⁻; в) алкільні групи, наприклад: H₃C - ; CH₃ – CH₂ – та інші.

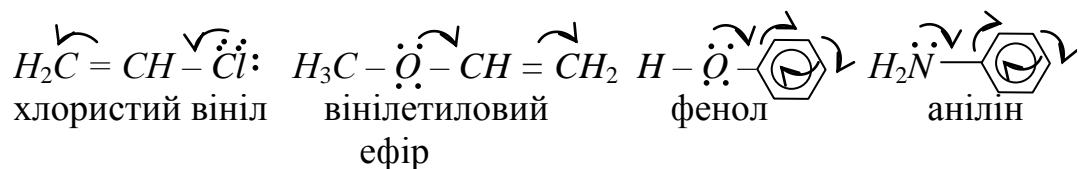
- J – ефект виявляють елементи більш електронегативні, ніж карбон, наприклад: -NH₂; -OH; -COOH; -CHO; -NO₂ та інші.

Індукційний ефект має затухаючий характер. Він зменшується вздовж вуглецевого ланцюга і на C₄ він буде дорівнювати нулю.

У молекулах з подвійними, потрійними зв'язками атоми і групи атомів з позитивним та негативним індукційним ефектом викликають зміщення (поляризацію) π-електронної густини цих зв'язків. Наприклад:

Під впливом метильної групи, яка має +J-ефект, відбувається зміщення електронів π- зв'язку в бік кінцевого незаміщеного ненасиченого атома карбону і на ньому виникає надлишок електронної густини (заряд δ⁻).

Якщо в молекулі органічної сполуки є система супряжених подвійних зв'язків (наприклад в бутадієні : H₂C=CH-CH=CH₂) або біля атома карбону з подвійним зв'язком чи атома карбону ароматичного ядра знаходиться атом або група атомів з вільною електронною парою, то електронна густина π- зв'язків або окремого π- зв'язку і вільних p-електронів взаємно перекривається і стає спільною. У таких сполуках взаємний вплив здійснюється через π- зв'язки і через цю спільну електронну густину. Передача взаємного впливу через π- зв'язки називається **ефектом супряжіння** або **мезомерним ефектом** (M-ефект). Наприклад:



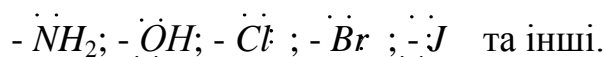
У молекулах цих речовин відбувається перекривання (супряження) вільних p-електронів атомів хлору, кисню, нітрогену з π- орбіталями подвійного зв'язку і бензойного ядра. В результаті такого перекривання ці атоми сполучаються в молекулі з атомом карбону не тільки σ-зв'язком, а ще й додатковою π- електронною хмарою, яка утворилась в результаті супряження, і передача взаємного впливу в цих сполуках відбувається за системою супря-

жених зв'язків. Спряження в молекулах органічних сполук зображується за допомогою зігнутих стрілок (\curvearrowright).

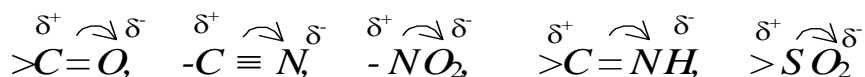
На відміну від індукційного ефекту, при якому відбувається тільки зміна полярності σ - або π - зв'язку, при спряженні електронна хмара частково зміщується в область сусіднього зв'язку. Мезомерний ефект є постійнодіючим.

Мезомерний ефект буває позитивним (+M) і негативним (-M). Позитивним вважають такий ефект, при якому атом або група атомів викликає зміщення електронної густини до π - зв'язків. При негативному мезомерному ефекті атом або група атомів викликає зміщення електронної густини від π - зв'язків до себе, у свій бік.

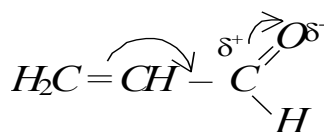
+M – ефект виявляють атоми і групи атомів, які мають вільні електронні пари. Наприклад:



-M – ефект виявляють атоми, які мають вакантну низькорозташовану орбіталь, і групи, які мають π - зв'язок між атомами з різною електронегативністю, якщо ця група в молекулі приєднана до атома карбону менш електро-негативним атомом ($>C=O$, $-C\equiv N$, $-NO_2$, $>C=NH$, $>SO_2$). При цьому зміщення електронної густини відбувається в бік більш електро-негативного атома:



і менш електро-негативний атом має недостачу (дефіцит) електронів, тобто несе δ^+ -заряд. Тому зміщення π - електронної густини сусіднього з ним подвійного зв'язку чи ароматичного ядра відбувається в бік цього атома:



-M – ефект збільшується із збільшенням електро-негативності атома. Він тим більший, чим більша різниця в електро-негативностях атомів, що утворюють дану групу.

M – ефект має значний вплив на фізико-хімічні властивості органічних сполук.

6.1.6. Ізомерія органічних сполук

В органічній хімії часто трапляються сполуки з однаковим хімічним складом, загальною формулою та молекулярною масою, але з різними хімічною будовою і властивостями. Такі сполуки називають **ізомерами**, що в

перекладі з грецької означає “рівний”, “однаковий”. Явище існування таких сполук називають **ізомерією**.

Усі типи ізомерії органічних сполук класифікують так:

1. Структурна ізомерія

- а) ізомерія вуглецевого скелета;
- б) ізомерія положення;
- в) ізомерія взаємного положення;
- г) метамерія.

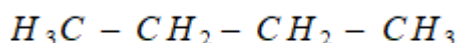
2. Просторова ізомерія

- а) поворотна ізомерія (конформація);
- б) геометрична (цис-, транс-) ізомерія;
- в) оптична (дзеркальна) ізомерія.

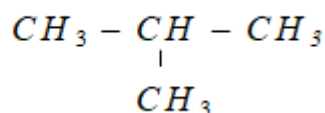
3. Динамічна ізомерія (таутомерія)

Найпростішим типом ізомерії є структурна. Ця ізомерія зумовлює велику різноманітність органічних сполук.

Ізомерія вуглецевого скелета. Вона зумовлена різною будовою вуглецевого скелета. Хімічні сполуки, в яких вуглецеві атоми утворюють нерозгалужений ланцюг, називають сполуками нормальної будови. Сполуки з розгалуженим вуглецевим ланцюгом називають ізосполуками. Наприклад:

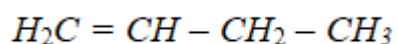


Бутан

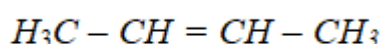


Ізобутан

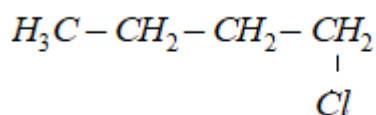
Ізомерія положення. Вона зумовлена положенням функціональної групи, положенням певних хімічних зв'язків або положенням атомів – замісників. Наприклад:



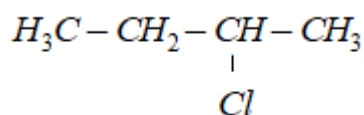
Бутен-1



Бутен-2

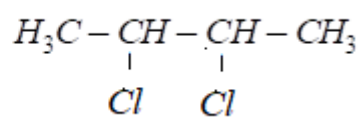
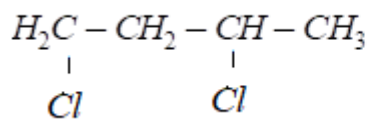
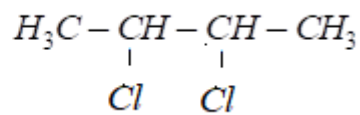
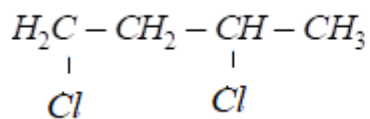


1- Хлорбутан



2- Хлорбутан

Ізомерія взаємного положення. Вона зумовлена різним взаємним розміщенням окремих атомів або груп атомів у молекулах органічних сполук. Наприклад:

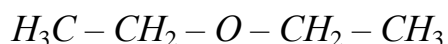


1,3- Хлорбутан

2,3 - Хлорбутан

Метамерія зумовлюється різним положенням у молекулах оліфатичних сполук таких атомів, як кисень, азот тощо, які називають гетероатомами.

Наприклад:



Діетиловий ефір

Метилпропіловий ефір

Інші види ізомерії будуть розглянуті далі, в конкретних класах органічних сполук.

Приклади розв'язання типових задач за темою 6.1

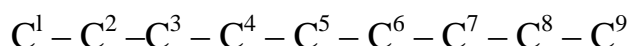
Задача 1.

Навести структурну формулу 5-етил-3-метил-6-пропілннану.

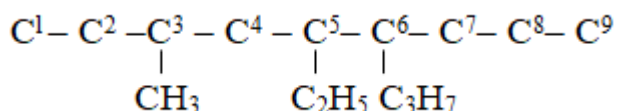
Розв'язання:

Складання назви вуглеводнів необхідно проводити в такій послідовності:

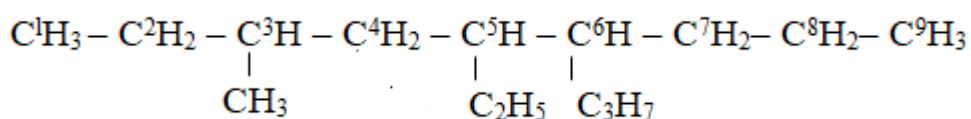
а) необхідно написати головний карбоновий ланцюг алкану (ннану) та пронумерувати атоми Карбону:



б) сполучають бокові алканові групи з карбовоними атомами головного ланцюга, виходячи із його нумерації:



в) доповнюють всі атоми Карбону необхідною кількістю атомів Гідрогену (Карбон –чотирьохвалентний атом):

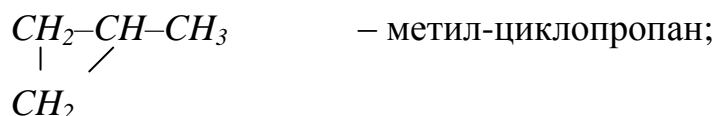
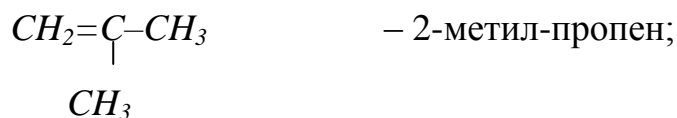
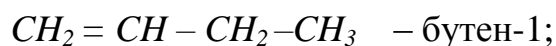


Задача 2.

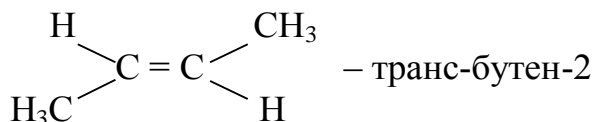
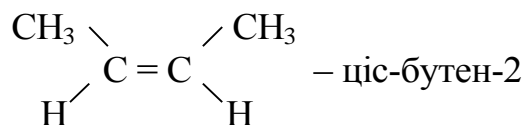
Запишіть структурні формули і надайте назви ізомерам вуглеводню, формула якого C_4H_8 . До якого класу органічних сполук відноситься цей вуглеводень?

Розв'язання:

Цей вуглеводень відноситься або до гомологічного ряду етиленових вуглеводнів або до циклоалканів (загальні формули C_nH_{2n}). Можливі наступні ізомери з формулою C_4H_8 .



Бутен-2 може існувати в двох просторових ізомерних формах:



Задача 3.

Дайте назву органічним сполукам.

- а).
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$$
- б).
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$
- в).
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$
- г).
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$

Розв'язання:

1. Нумерацію атомів Карбону головного ланцюга завжди починають з того кінця, біля якого ближче розташований один або кілька замісників.

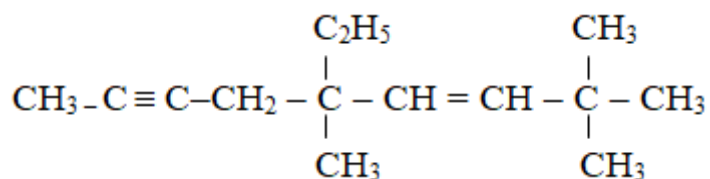
2. При розміщенні різних замісників на однаковій відстані від обох кінців головного карбонового ланцюга, то нумерацію проводять з того кінця, до якого ближче розташований замісник з назвою, яку за алфавітом вживають раніше.

3. При встановленні алфавітного порядку замісників. множинні префікси не враховуються.

- а).
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C}^3\text{H} - \text{C}^4\text{H}_2 - \text{C}^5\text{H}_3 \\ | \\ \text{C}^2\text{H}_2 - \text{C}^1\text{H}_3 \end{array}$$
 3-метилпентан
- б).
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C}^2\text{H} - \text{C}^3\text{H} - \text{C}^4\text{H} - \text{C}^5\text{H}_2 - \text{C}^6\text{H}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$
 2,3,4 – триметилгексан
- в).
$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C}^2\text{H} - \text{C}^3\text{H} - \text{C}^4\text{H}_2 - \text{C}^5\text{H} - \text{C}^6\text{H}_3 \\ | \quad | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$
 2,3,5 – триметилгексан
- г).
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C}^2\text{H} - \text{C}^3\text{H} - \text{C}^4\text{H}_2 - \text{C}^5\text{H} - \text{C}^6\text{H}_3 \\ | \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$
 3-етил-2,5-диметилгексан

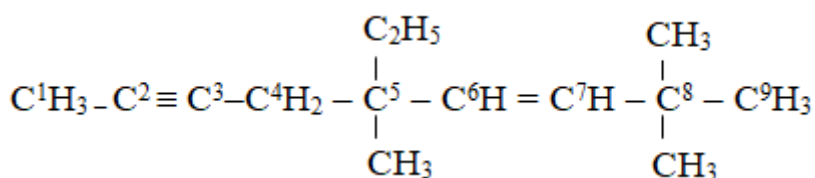
Задача 4.

Написати формулу органічної сполуки і назвати за міжнародною номенклатурою:



Розв'язання:

За міжнародною номенклатурою назва такої сполуки утворюється від назви відповідного алкана з врахуванням наявності ненасичених зв'язків. Подвійний зв'язок позначається заміною в алканах закінчення **-ан** на **-ен**. Потрійний зв'язок позначається заміною в алканах закінчення **-ан** на **-ин** або **-ін**. Нумерація головного ланцюга починається з того кінця, ближче до якого знаходиться потрійний зв'язок.



5-етил-5,8,8-триметилнонен-6-ин-2
(5-етил-5,8,8-триметил-6-нонен-2-ин)

Задача 5.

Встановіть молекулярну формулу вуглеводню, якщо густина його парів за повітрям дорівнює 4,07.

Розв'язання:

Якщо невідомий тип вуглеводню, то його позначають загальною формулою C_xH_y . Молярна маса вуглеводню дорівнює: $M(\text{C}_x\text{H}_y) = D_{\text{пов}} \cdot M_{(\text{пов.})} = 4,07 \cdot 29 = 118 \text{ г/моль}$.

Згідно з молекулярною формулою та ж молярна маса дорівнює $12x + y$. Рівняння $12x + y = 118$ має безмежно багато розв'язків навіть у цілих числах. Все ж єдиний розв'язок, що має хімічний зміст, можна знайти методом підбору. Спочатку знайдемо максимально можливе число атомів Карбону в даній молекулі: $x \leq 118/12 = 9,8$, тому число атомів Карбону менше або дорівнює 9. Доберемо можливі значення x і y , зменшуючи щоразу значення x на одиницю:

$$x = 9, y = 118 - 9 \cdot 12 = 10.$$

Формула вуглеводню – C_9H_{10} .

$$x = 8, y = 118 - 8 \cdot 12 = 22.$$

Вуглеводень складу C_8H_{22} не існує, оскільки максимальне число атомів Карбону відповідає алкану C_8H_{18} .

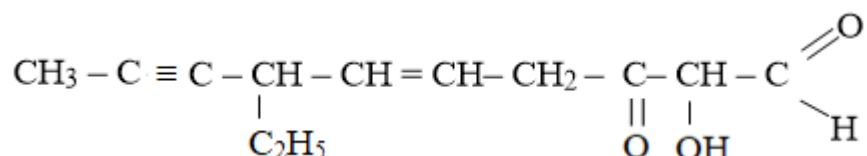
$x = 7, y = 118 - 7 \cdot 12 = 34$. Вуглеводню складу C_7H_{34} не існує.

Менші значення x тим більше не задовольняють. Таким чином, хімічні вимоги можуть обмежувати число розв'язків алгебраїчних рівнянь.

Відповідь: C_9H_{10}

Задача 6.

Написати формулу органічної сполуки і назвати за міжнародною номенклатурою:

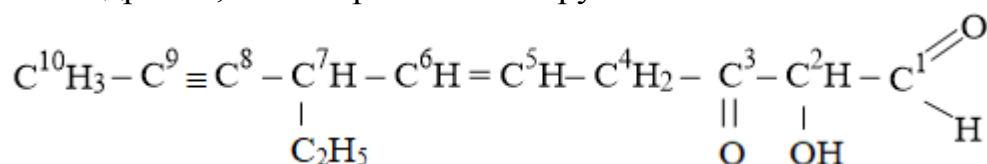


Розв'язання:

Дана сполука відноситься до класу похідних карбонових кислот. За міжнародною номенклатурою назви карбонових кислот утворюються з назви відповідного вуглеводню шляхом додавання до назви вуглеводню закінчення **-ова**.

Головний ланцюг нумерується з атома Карбону карбоксильної групи $-COOH$. При наявності різних замісників в головному ланцюгу алкільних радикалів і різних функціональних груп, їх перераховують за алфавітом і вказують місце їх розміщення.

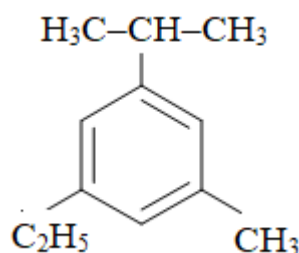
Наявність замісників гідроксильної групи $-OH$ позначається у вигляді префікса **-гідрокси**, карбонільної групи **-оксо**.



2-Гідрокси-7-етил-3-оксо-5-декен-8-инова кислота

Задача 7.

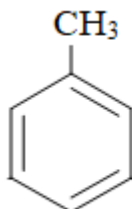
Написати формулу органічної сполуки і назвати за міжнародною номенклатурою:



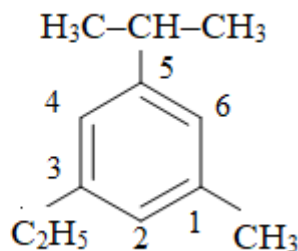
Розв'язання:

Дана сполука відноситься до ароматичних сполук. Назви ароматичних сполук утворюються з тривіальної назви основної сполуки з позначенням замісників. Нумерація атомів Карбону здійснюється від атомів Карбону характерної функціональної групи або алкільного радикалу. Замісники перераховуються за алфавітом.

За основу при утворенні назви даної сполуки можна взяти тривіальну назву толуен:



Толуен



3-Етил-5-ізопропілтолуен

Завдання для самоконтролю за темою 6.1

Питання:

1. Сформулюйте основні положення теорії хімічної будови органічних сполук.
2. Що таке хімічна будова?
3. Що таке ізомерія?
4. Яку валентність проявляє карбон в органічних сполуках?
5. Які групи атомів називають функціональними групами?
6. Які типи гібридизації може мати карбон в органічних сполуках?
7. Що таке гомологічний ряд?
8. Сформулюйте основні положення міжнародної номенклатури для органічних сполук?
9. Які типи хімічного зв'язку існують в органічних сполуках?
10. Що таке вільні радикали?
11. Які є класи органічних сполук?

Задачі:

1. Зобразити структурні формули ізомерів алкану C_6H_{14} і назвати їх.
2. Напишіть структурну формулу 2,4,5,5-тетраметил-3-етилоктану. Зазначте всі первинні, вторинні, третинні та четвертинні вуглецеві атоми.
3. Скільки ізомерних діхлорпохідних може бути в н-бутані? Напишіть структурні формули цих похідних та назвіть їх.
4. Складіть структурні формули ізомерів, що відповідають формулі C_8H_{10} і містять ароматичне кільце. Дати їх назву.
5. Зобразити структурні формули наступних органічних сполук:
 - а) 1,1,3,3 – тетраметилпропан;

б) 3,3-диметилбутин-1;

в) 4-етил-4-метилпентин-2;

г) 3, 4 – диметилпентин-1.

6. Зобразити структурні формули наступних органічних сполук:

а) етилкалій;

б) 2,2,3,3 – тетраметилгексан;

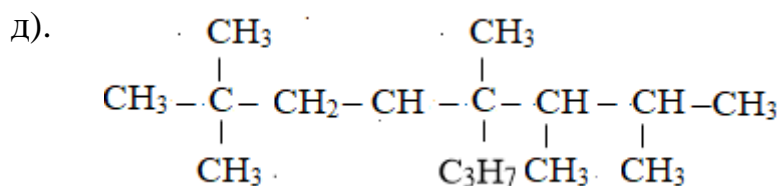
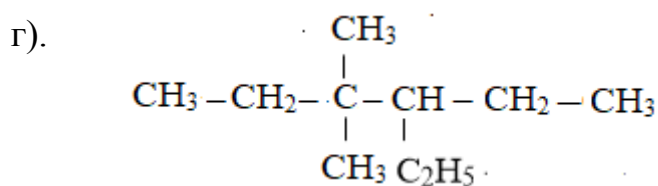
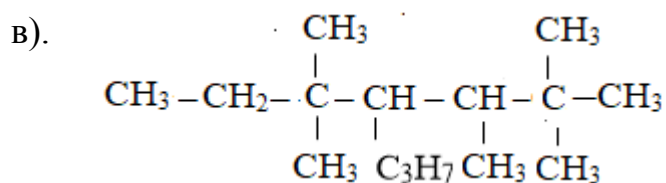
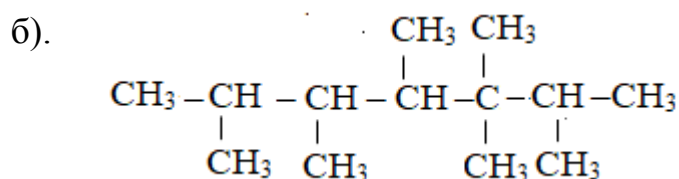
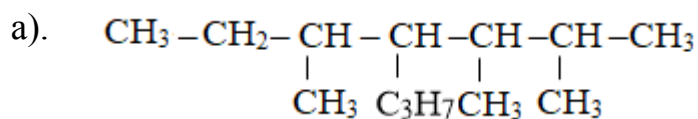
в) 4-метилпент-ен 2;

г) 3-етил-5-метилгекс-ен-2.

7. Зобразити структурні формули наступних органічних сполук: 3-етилгептан; метоксиметан; 2,4-диметилпентан; 4,4-диметилпентин-2.

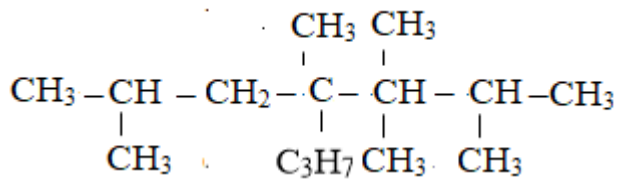
8. Органічна речовина містить вуглець (масова частка 84,12%) та водень (15,79%). Густина пари речовини за повітрям складає 3,93. Визначте формулу речовини.

9. Написати формулу органічної сполуки і назвати її за міжнародною номенклатурою:

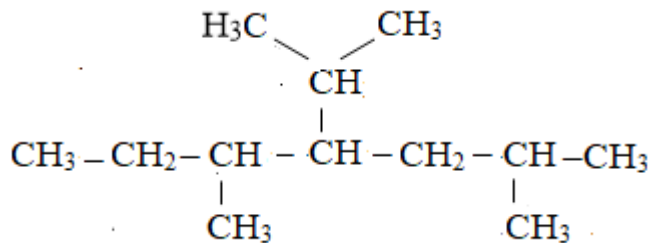


10. Написати формулу органічної сполуки і назвати її за міжнародною номенклатурою

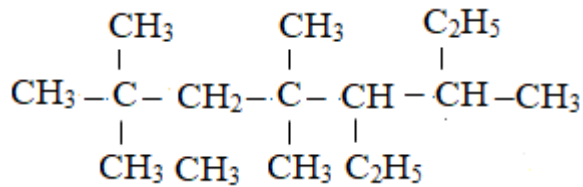
а).



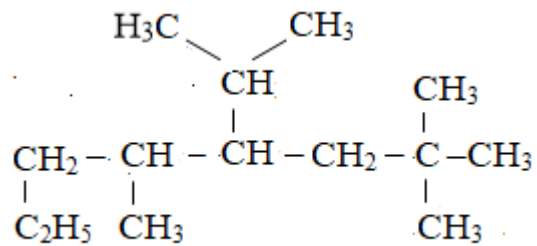
б).



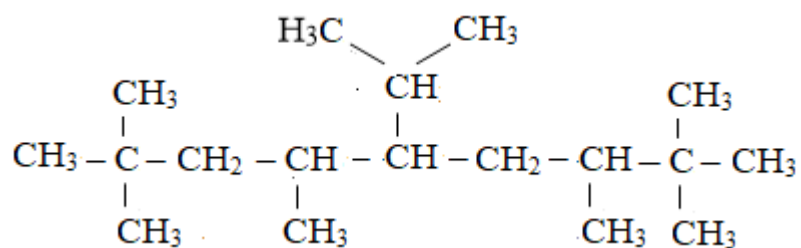
в).



г).



д).

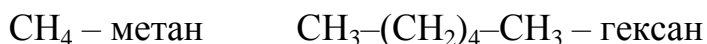


Тема 6.2 Вуглеводні

6.2.1 Алкани (насичені вуглеводні). Хімічні властивості алканів

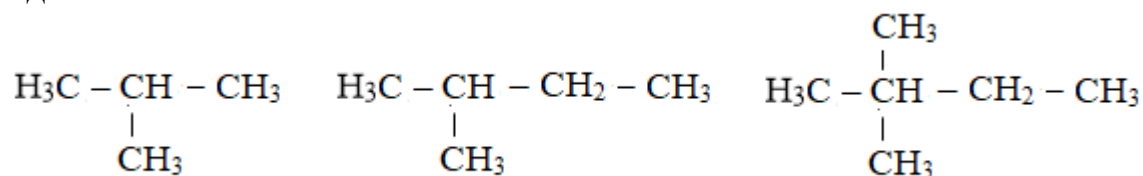
Вуглеводні – це найпростіші органічні сполуки. Їх молекули містять лише атоми карбону та гідрогену. Вуглеводні різняться кількістю атомів карбону, їх гібридизацією, та послідовністю їх зв'язку.

Вуглеводні, що мають відкритий ланцюг і містять тільки одинарні, прості зв'язки, зветься **насиченими вуглеводнями** або **парафінами**, за номенклатурою ІЮПАК – **алканами**. Найпростіший вуглеводень – **метан**(CH_4). Загальна формула алканів – C_nH_{2n+2} . Алкани нерозгалуженої будови зветься **нормальними**. Якщо розмістити алкани нормальної будови в ряд, в якому молекула кожного наступного алкану збільшується на одну групу $-CH_2-$, то отримуємо ряд, що зветься **гомологічним**.



Група $-CH_2-$ зветься **гомологічною різницею**, а окремі члени гомологічного ряду – **гомологами**.

Існують також вуглеводні з розгалуженим вуглецевим ланцюгом. Наприклад:

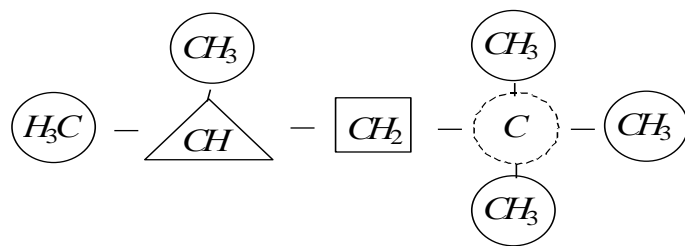


2- метилпропан
(ізобутан)

2- метилбутан
(ізопентан)

2,2-диметилпропан
(неопентан)

Атоми карбону в молекулах органічних сполук поділяються на первинні, вторинні, третинні й четвертинні атоми карбону. Атом карбону, що безпосередньо сполучений тільки з одним сусіднім атомом карбону, зветься **первинним**; атом вуглецю, що сполучений з двома сусідніми атомами карбону, – **вторинним**. Якщо атом карбону безпосередньо сполучений з трьома або чотирма атомами карбону, то такий атом карбону відповідно називають **третинним** або **четвертинним**.



Якщо відірвати від молекули алкану один атом гідрогену, то утворюється залишок **R**-, що зветься **одновалентним радикалом** або алкільною групою. Назва радикалу утворюється за допомогою назви відповідного алкану заміною **-ан** на закінчення **-ил(іл)**

H_3C-
метил

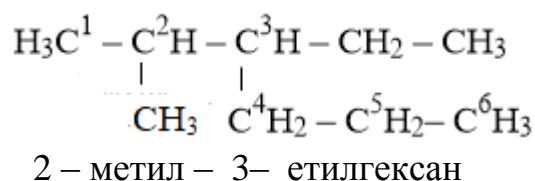
H_3C-CH_2-
етил

$H_3C-CH_2-CH_2-$
пропіл

Номенклатура та ізометрія алканів. Розглянемо основні положення номенклатури алканів:

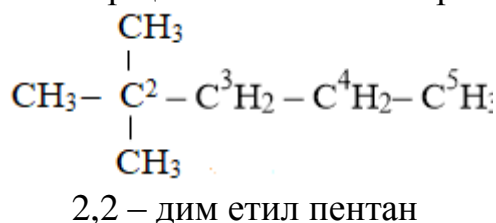
1. У молекулі вуглеводню треба вибрати основний найдовший і найрозгалуженіший ланцюг атомів карбону.

2. Пронумерувати атоми карбону основного карбонового ланцюга. Нумерацію здійснюють з того кінця ланцюга, при якому радикал має найменший номер (локант).

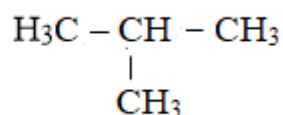
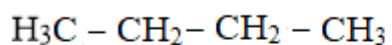


Наявність кількох однакових замісників позначається, відповідно, префіксом ди-, три-, тетра-, пента- і т.д.

3. Якщо два однакових радикали сполучені з одним і тим самим атомом карбону, то номер цього атома повторюється в назві двічі.



Насиченим вуглеводням властива структурна ізомерія, яка пов'язана з розгалуженням вуглецевого ланцюга. Структурна ізомерія починається з бутану, що існує у вигляді двох ізомерів:



n-бутан ($T_{\text{кип}} = -0,5^\circ\text{C}$) Ізобутан ($T_{\text{кип}} = -11,7^\circ\text{C}$)

Кількість структурних ізомерів алканів швидко зростає із зростанням кількості атомів карбону:

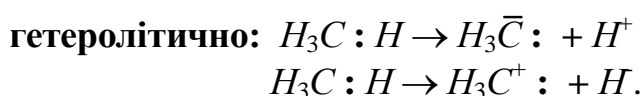
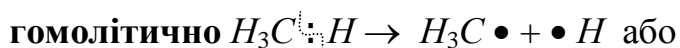
C_5H_{12} – три ізомери;

C_8H_{18} – вісімнадцять ізомерів

Атоми карбону в молекулах насичених вуглеводнів знаходяться в стані sp^3 – гібридизації. В молекулі метану із чотирьох $-sp^3$ гібридизованих орбіталей атома карбону – і чотирьох S - орбіталей – атомів гідрогену утворюється чотири ковалентних зв'язки. Молекула метану має форму тетраедра.

Кожному хімічному зв'язку властива певна енергія. Висока енергія зв'язку $C-C$ і $C-H$ зумовлює низьку реакційну здатність вуглеводнів за кімнатної температури. Алкани не взаємодіють з лугами, концентрованими кислотами, окисниками і лужними металами. Навіть концентрована сірчана кислота, яка осмолує більшість органічних сполук, за кімнатної температури не взаємодіє з алканами. Алкани не приєднують водень, галогени та інші реагенти. Алкани практично нерозчиняються у воді, але добре розчиняються в неполярних органічних розчинниках. Нормальні насичені вуглеводні з кількістю атомів карбону від 1 до 4 за нормальних умов – газоподібні речовини, від C_5 до C_{16} – рідини, а з кількістю атомів карбону більше ніж 16 – тверді речовини. Температури кипіння й топлення послідовно збільшуються із збільшенням молекулярної маси вуглеводню. Ізомери з розгалуженою будовою мають температуру кипіння меншу, ніж ізомери лінійної структури.

Хімічні властивості насичених вуглеводнів зумовлені наявністю в їх молекулах зв'язків $C-H$ і $C-C$, тобто хімічні перетворення здійснюються за рахунок розриву цих зв'язків. Отже, для алканів властиві реакції заміщення й вилучення водню, а також реакції розщеплення $C-C$ зв'язку. Розщеплення $C-C$ зв'язку вимагає меншої енергії, ніж розщеплення зв'язку $C-H$, але найчастіше перебіг хімічної реакції відбувається з розщепленням $C-H$ зв'язків, оскільки вони більш зкомпенсовані за енергією. Розрив $C-H$ зв'язку може відбуватися

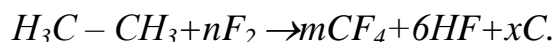


Найбільш властивими для алканів є реакції радикального заміщення (S_R) з гомолітичним розривом зв'язків, тому що гетеролітичний розрив σ - зв'язків у молекулах алканів з утворенням іонів вимагає великої витрати енергії.

Для алканів характерні реакції галогенування.

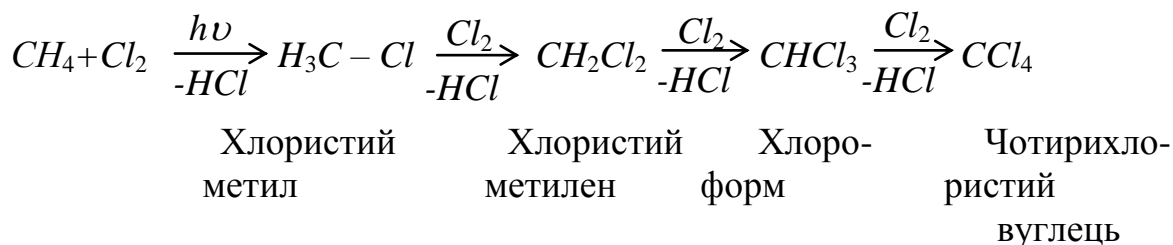
Галогенування – це заміщення водневих атомів на атоми галогенів, є одною з найбільш характерних реакцій насичених вуглеводнів. Швидкість галогенування алканів зменшується в ряду: $F > Cl > Br > I$.

Алкани легко взаємодіють з фтором, реакція з хлором йде при освітленні за звичайної температури, з бромом – при освітленні й нагріванні, з йодом алкани майже не реагують при температурі, нижчій за 100°C . Реакція з вільним фтором супроводжується вибухом і руйнуванням молекули алкану, а продуктами реакції є вуглець і фтористий водень:



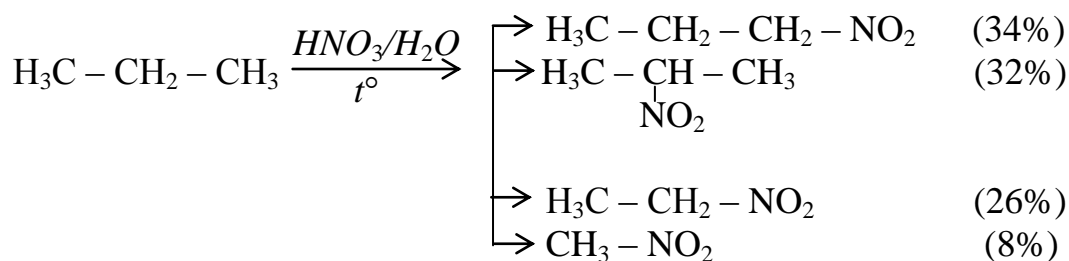
При хлорванні атоми гідрогену алканів поступово замінюються на хлор

з утворенням різноманітних хлоропохідних алканів:



Хлорування алканів на світлі відбувається за ланцюгово-радикальним механізмом (S_R).

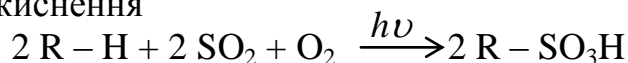
За звичайної температури алкани не взаємодіють з концентрованою азотною кислотою, а при нагріванні азотна кислота діє як окисник. Але якщо подіяти на алкани розведеною азотною кислотою при нагріванні до 140°C , то атоми водню заміщуються на нітрогрупу, тобто відбувається реакція нітрування. Реакція названа за ім'ям М.І. Коновалова, який уперше здійснив її в 1888 р. Можливий також розрив $\text{C}-\text{C}$ зв'язку, що веде до утворення нітроалканів з меншою кількістю вуглецевих атомів. Наприклад, при нітруванні пропану утворюються такі сполуки:



Реакція **нітрування** алканів – радикальний процес (S_R).

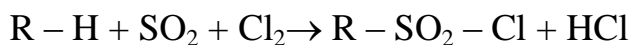
Реакції **сульфоокиснення** і **сульфохлорування** також відносять до реакцій радикального заміщення алканів.

а) Сульфоокиснення



Алкансульфонова
кислота

б) Сульfoxлорування



Сульfoxлорид

Реакція сульfoxлорування має широке практичне застосування.

Алкансульfoxлориди, що взаємодіють з лугами або содою, легко утворюють солі сульfoxислот, велику кількість з яких ($C_{12} - C_{18}$) використовують для виготовлення синтетичних миючих засобів (СМЗ).

При нагріванні насичених вуглеводів до температури понад 400°C відбувається розрив $C - C$ зв'язків в молекулах. Як приклад розглянемо крекінг бутану за атмосферного тиску і температури 600°C в металевих трубках, внаслідок чого утворюється суміш метану, етану, етилену, пропилену, бутилену й водню. Якщо проводити термічне розкладання алканів за відсутності каталізаторів при температурі $700-800^\circ\text{C}$, такий процес матиме назву **піролізу**. При цьому в молекулах відбуваються більш глибокі зміни, аж до утворення вуглецю (сажі або коксу).

За звичайної температури насичені вуглеводні не окиснюються киснем повітря і такими окисниками, як $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, але при підвищенні температури до 150°C і за наявності каталізаторів вони окиснюються з утворенням різних сполук, що містять кисень.

При горінні всіх вуглеводнів утворюються диоксид вуглеводню і вода:



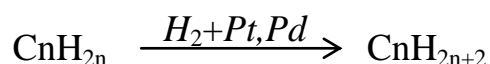
У алканів зі збільшенням кількості атомів карбону знижується температура самозаймання, а також нижня та верхня межі розповсюдження полум'я. Лінійні алкани (нерозгалужені) мають більшу схильність до детонаційного горіння, ніж розгалужені алкани. Так, добре відомо, що октанове число розгалужених алканів вище, ніж нерозгалужених. Полум'я при горінні алканів слабо світиться.

У промисловості головним джерелом добування алканів є нафта й природний газ. Природний газ містить тільки легкі алкани, тобто алкани з низькою молекулярною вагою, й, головним чином, метан з невеликою домішкою етану, пропану і т.д.

За допомогою фракційної перегонки нафту поділяють на фракції, що відрізняються леткістю й в'язкістю. Нелеткі фракції використовують як паливо. Газова фракція разом із природним газом, головним чином,

використовується як пальне. Бензин ($C_6 - C_{10}$, $t_{\text{кип.}} 40-205^{\circ}\text{C}$) використовують у двигунах внутрішнього згорання, гас ($C_{12}-C_{18}$, $t_{\text{кип.}} 175-325^{\circ}\text{C}$) – у тракторах, а солярове масло (C_{12} і вище, $t_{\text{кип.}}$ вище 275°C) – у дизельних двигунах. Кожен з нижчих алканів (від метану до пентану) можна добути в чистому вигляді шляхом фракційної перегонки нафти або природного газу. Щоб добути інші алкани, треба звернутися до синтетичних методів.

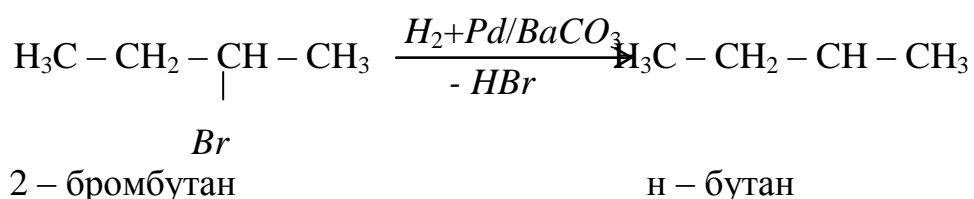
Алкани можна одержати також гідруванням алканів і алкінів:



Оскільки реакція кількісна, а об'єм використовуваного водню легко вимірюється, гідрування часто використовують для визначення кількості подвійних зв'язків у сполуці.

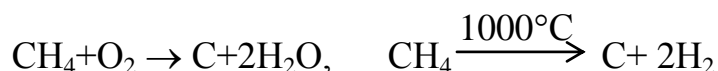
Кількість теплоти, що виділилася при гідруванні 1 моля ненасиченої сполуки, має назву теплоти гідрування.

При каталітичному гідруванні за наявності паладію галогеноалкани перетворюються на алкани:



Окремі представники алканів.

Метан – (CH_4) широко застосовується у промисловості як паливо. При частковій оксидації метану або при термічному розкладанні отримують сажу, яку використовують як наповнювач при виробництві гуми:



Пропан – (C_3H_8) використовують як паливо в місцях, де немає метану, тому що під тиском пропан легко зріджується й у цьому вигляді легко транспортується та зберігається.

Бутани – використовують для добування ненасичених вуглеводнів, з яких отримують різні полімерні матеріали.

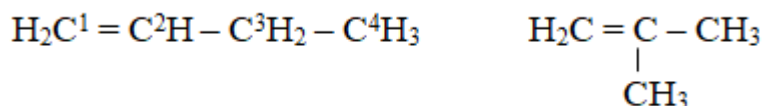
6.2.2 Алкени. Хімічні властивості

Ненасичені вуглеводні – це сполуки, що містять подвійні або потрійні (кратні) карбон - карбонові зв'язки. Ненасичені сполуки з подвійним зв'язком загальної формули C_nH_{2n} зветься **алкенами** або олефінами, вони утворюють гомологічний ряд, подібний гомологічному ряду алканів. За номенклатурою ІУРАС назви алкенів утворюють заміною закінчення **-ан** назви відповідного

алкану на закінчення *-ен*, наприклад, пропан → пропен. Крім того, широко використовують тривіальну номенклатуру, за правилами якої назви олефінів утворюють заміною закінчення *-ан* назви відповідного алкану на закінчення *-илен*, наприклад, етан → етилен.

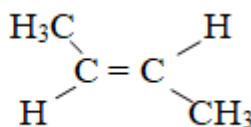
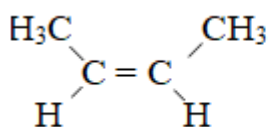
Алкенам властиві всі типи ізомерії: ізомерія вуглецевого ланцюга (структурна), ізомерія розміщення замісника або подвійного зв'язку (позиційна), цис-, транс – ізомерія (геометрична).

Кількість ізомерів збільшується ще швидше, ніж в ряду алканів:



Бутен – 1

2 - метилпропен

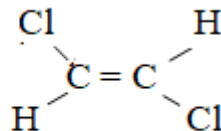
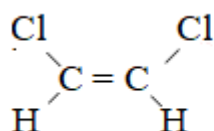


Цис – бутен – 2

Транс – бутен - 2

Геометричні ізомери відрізняються фізичними, хімічними та фізіологічними властивостями.

Наприклад:



$$\mu = 1,86 \text{ Д}$$

$$t_{\text{кип}} = 60,3^\circ\text{C}$$

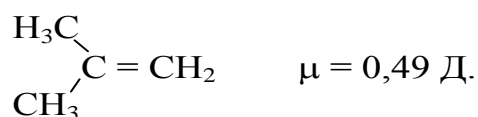
$$t_{\text{топл}} = -80^\circ\text{C}$$

$$\mu = 0$$

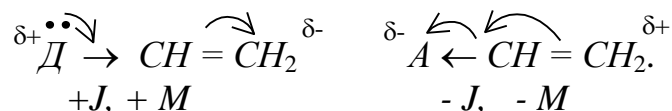
$$t_{\text{кип}} = 47,5^\circ\text{C}$$

$$t_{\text{топл}} = -50^\circ\text{C}$$

Алкени ряду $C_2 - C_4$ за звичайних температур є газами; починаючи з C_5 – рідинами, а з C_{18} – твердими речовинами. Алкени з вуглецевим ланцюгом нормальної будови киплять при вищих температурах, ніж їх ізомери розгалуженої будови. Переміщення подвійного зв'язку в середину молекули підвищує температури кипіння й топлення. Етен і пропен мають слабкий запах, а разом із збільшенням кількості вуглецевих атомів і розгалуженістю ланцюга запах стає їдким й подразнює слизову оболонку. Дипольний момент етену дорівнює нулю, але несиметрично заміщені алкени мають невеликий дипольний момент:



Метильна група діє як електродонор і виявляє $+I$ – ефект. Поляризацію подвійного зв'язку під впливом електродонорного (D) й електроакцепторного (A) замісників можна показати в загальному вигляді:



Електронографічне дослідження показало, що геометрія молекул алкенів відрізняється від будови алканів. Молекула етилену плоска, всі шість атомів розміщені в площині під кутами, близькими до 120° , а зв'язки мають такі параметри: довжина $C=C$ зв'язку дорівнює $0,134\text{нм}$, енергія зв'язку – $607,1 \text{ кДж/моль}$, довжина $C-H$ зв'язку – $0,108\text{нм}$, енергія – $435,5 \text{ кДж/моль}$. Атом карбону в етилені утворює три σ - зв'язки з використанням трьох sp^2 – гібридних орбіталей і один π - зв'язок за рахунок перекривання p – орбіталей (рис. 30.).

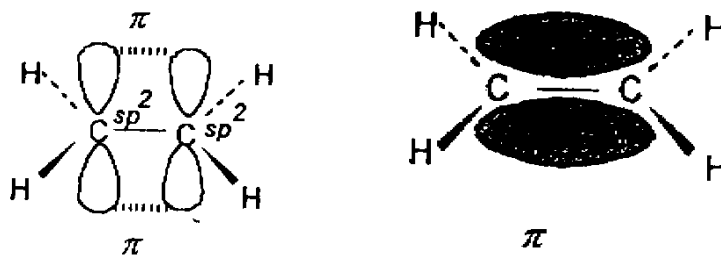


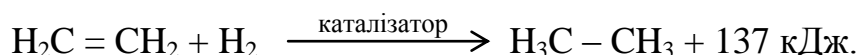
Рисунок 30 – Схема утворення зв'язків в молекулі етилену

Істотною особливістю π - зв'язку молекули етилену та інших алкенів є те, що максимальна електронна густина його знаходиться вище і нижче від осі зв'язку, а область перекривання $2p$ – орбіталей дещо менша, ніж у sp^2 – орбіталей. Тому при утворенні другого зв'язку між атомами вуглецю загальна енергія подвійного зв'язку не подвоюється, а збільшується тільки на $257,1 \text{ кДж/моль}$. З цього випливає, що π - зв'язок слабкіший за σ - зв'язок.

Алкени є більш реакційноздатними за алкани, тому що π - зв'язок слабкіший за σ - зв'язок та електрони подвійного зв'язку $C=C$ більш доступні для атаки реагентів, ніж електрони одинарного зв'язку. Нагромадження електронів і поєднання σ – і π – електронів у зв'язку $C=C$ збільшує загальну електронну гуστину цього зв'язку. Завдяки цьому етиленовий зв'язок виявляє високу реакційну здатність відносно частинок, що мають меншу електронну гуστину, - радикалів і катіонів. Тому для етиленових сполук характерні **реакції приєднання**, реакційним центром у яких є π - зв'язок.

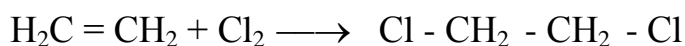
Найважливішим типом хімічних перетворень етиленових сполук є реакції приєднання за місцем подвійного зв'язку за рахунок розриву енергетичного слабкішого π - зв'язку. π - зв'язок є донором електронів, які легко утворюють σ - зв'язки з реагентами, що приєднуються. До зв'язку $C=C$ можуть приєднатися водень, галогени, галогеноводні, вода, спирти та інші реагенти. У процесі реакції приєднання атоми карбону подвійного зв'язку переходять із sp^2 – у sp^3 – валентний стан.

Приєднання водню до ненасичених сполук називають гідруванням. При гідруванні зв'язок $C=C$ розривається і утворюється зв'язок $C - C$, а алкени при цьому перетворюються на алкани:



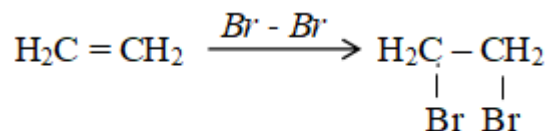
Каталізаторами виступають Ni , $Pt;Pd$. Гідрування алкенів – екзотермічна реакція.

Алкени легко приєднують галогени з утворенням дигалогеналканів:



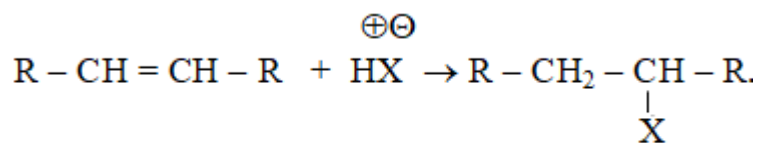
Реакційна здатність галогенів різко зменшується в ряду $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$.

Реакція з бромом проходить з обезбарвленням розчину бромної води і є якісною реакцією на подвійний зв'язок:



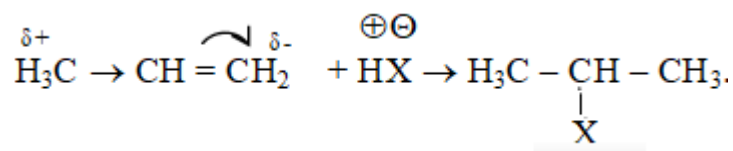
Реакцію алкенів з галогенами використовують також і для кількісного визначення. За кількістю поглинутого галогену можна визначити вміст олефіну.

Алкени реагують з галогеноводнями:

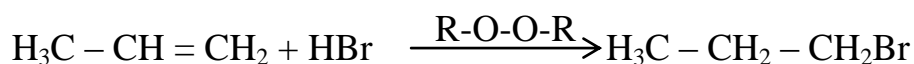


де $X = Cl, Br, I, F$.

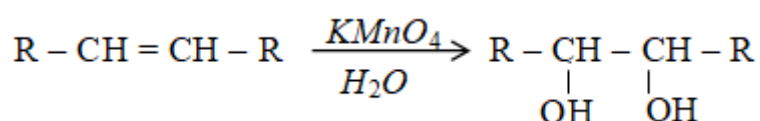
Швидкість приєднання галогеноводнів до алкенів зменшується в ряду $HI > HBr > HCl > HF$, тобто найлегше приєднується йодоводень, а найважче – фтороводень. У випадку несиметричних алкенів можливі два напрямки галогеноднів. Згідно з правилом Марковникова, **протон приєднується до найбільш гідрогенізованого вуглецевого атома**, наприклад:



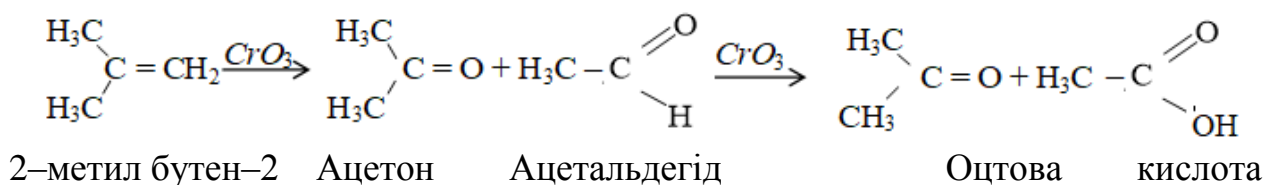
Приєднання проти правила Марковникова відбувається за наявності пероксидів – **перекисний ефект Караша**. При цьому реакція йде за вільнорадикальним механізмом. Серед усіх галогеноводнів приєднуватися проти правила Марковникова може тільки *HBr*:



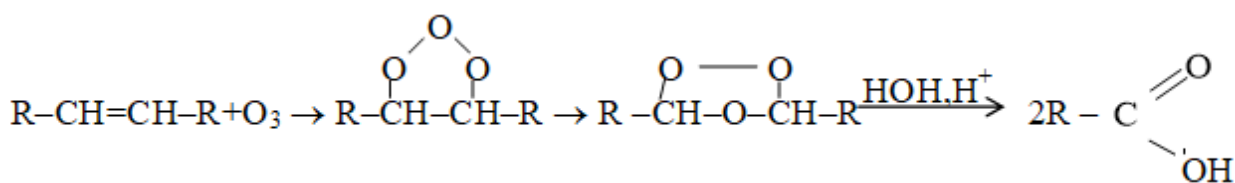
Алкени легко **окиснюються** водним розчином перманганату калію:



Реакція названа за ім'ям Вагнера і є якісною на кратний зв'язок – розчин фіолетового кольору обезбарвлюється з осаджуванням брунатного діоксиду мангану (*MnO₂*). При взаємодії з хромовим ангідридом *CrO₃* у розчині оцтової кислоти алкени розкладаються за подвійним зв'язком з утворенням альдегідів або кетонів, за цих умов відбувається подальше окиснення альдегідів до карбонових кислот:

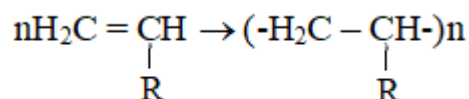


Більшість алкенів, як встановив К. Гарієс, навіть за низьких температур реагує з озоном. При цьому озон (*O₃*) приєднується до подвійного зв'язку з одночасним його розривом і утворенням циклічних пероксидних сполук, які називають **озонідами**. Озоніди містять пероксидні зв'язки (-*O-O*-) і можуть несподівано **вибухнути з великою силою**. Озоніди, як правило, не виділяють у чистому вигляді, а розкладають, гідролізуючи водою:



При горінні алкенів також як і алканів утворюється вуглекислий газ і вода. У алкенів, подібно до алканів, зі збільшенням числа атомів карбону знижуються температура самозаймання, верхня та нижня межі розповсюдження полум'я.

Характерною особливістю багатьох ненасичених сполук є їх здатність вступати в реакцію полімеризації утворювати полімери:

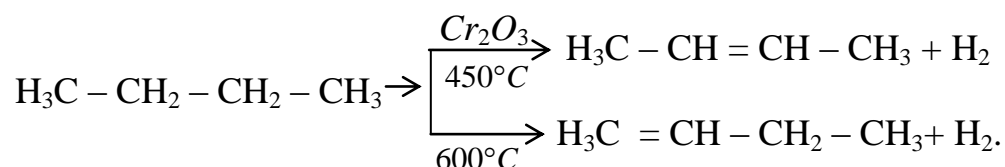


де n – ступінь полімеризації, який може мати значення до кількох сотень тисяч одиниць.

Методи добування алкенів.

1. Дегідрування й крекінг алканів (промисловий метод).

Алкени добувають вилученням двох атомів водню від молекули алкану за наявності каталізатора (Cr_2O_3):

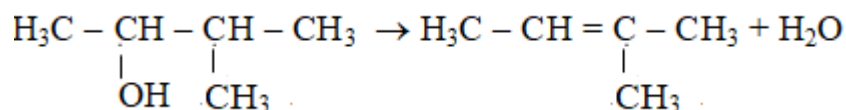


За вищих температур відбувається крекінг алканів з утворенням суміші алканів з меншою кількістю вуглецевих атомів, ніж у вихідній сполуці.

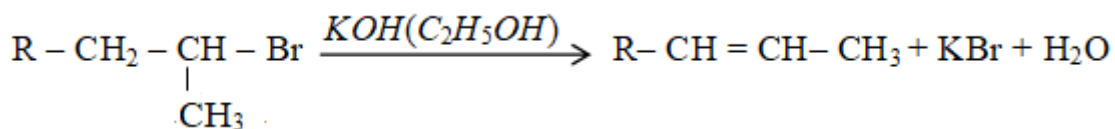
2. Вилучення води від спиртів (дегідратація):



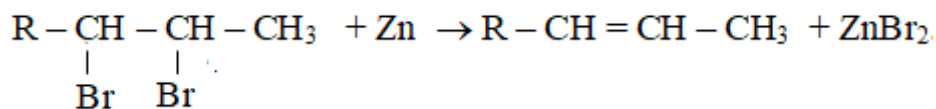
З цією метою використовують кислоти (сірчану та фосфорну), кислі солі (KHSO_4), оксиди фосфору (P_2O_5) та алюмінію (Al_2O_3) та інш. Умови дегідратації залежать від природи спирту. Вилучення води відбувається за правилом Зайцева – **водень вилучається від найменш гідрогенізованого вуглецевого атома**:



3. Вилучення галогеноводню або галогену від галогено-алканів (дегідрогалогенування). При дії на галогеналкани спиртових розчинів лугів відбувається відщеплення галогеноводню за правилом Зайцева:



При дії на дигалогеналкани цинку в спиртовому розчині теж утворюються алкени:



Окремі представники алкенів:

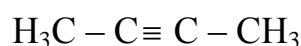
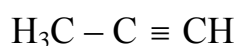
Етилен (етен) – ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$) – безбарвний газ, у промисловості його добувають з газів піролізу й крекінгу нафти, використовують у виробництві полімерів, розчинників, антифризів.

Пропілен (пропен) – ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$), його також виділяють з промислових газів і використовують, головним чином, у виробництві поліпропілену, ацетону, синтетичного каучуку, фенолу, гліцерину і т.д.

Бутени – C_4H_8 , утворюються в процесі піролізу й крекінгу продуктів переробки нафти. Бутени нормальної будови перетворюють на дивініл (бутадієн – 1,3), ізобутилен використовують для виробництва ізопрену (мономера ізопренового каучуку) та високо-октанового палива.

6.2.3 Алкіни. Хімічні властивості

Алкіни – це вуглеводні, що містять потрійний зв'язок $\text{C} \equiv \text{C}$ і мають загальну формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Алкіни утворюють гомологічний ряд, який починається з ацетиєну, а інші члени гомологічного ряду, як і члени рядів алканів і алкенів, відрізняються між собою на гомологічну різницю CH_2 . За номенклатурою ІУРАС назви алкінів утворюються заміною в назві відповідного алкану суфіксу – **ан** на суфікс –**ин(ін)**. За раціональною номенклатурою алкіни класифікують як похідні ацетилену:



Пропін (метилацетилен)

Бутин-2 (диметилацетилен)

Ізомерія алканів зумовлена будовою вуглецевого ланцюга і розміщення потрійного зв'язку.

Хімічні властивості ацетиленових вуглеводнів зумовлені наявністю в їх молекулах потрійного зв'язку, який складється з одного σ - зв'язку (утвореного двома *sp* – гібридизованими орбіталями вуглецевих атомів) і двох π - зв'язків (утворених вільними *p* – орбіталями), що орієнтовані у просторі у взаємно перпендикулярних площинах (рис.31).

Молекула ацетилену є лінійною, всі чотири атоми розміщені на одній прямій. Обидві sp – гібридизовані орбіталі атома вуглецю скеровані під кутом 180° . π – електронна густина потрійного зв'язку має циліндричну симетрію відносно лінії сполучення ядер чотирьох атомів.

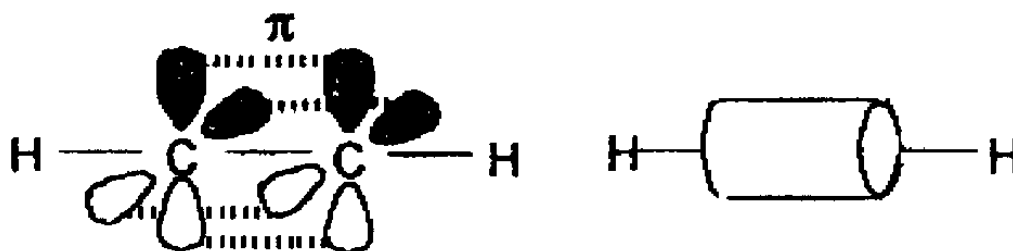
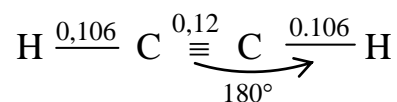


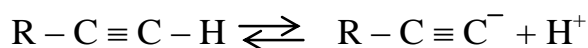
Рисунок 31 – Схема утворення хімічних зв'язків в молекулі ацетилену

На відміну від подвійного зв'язку, π – електронна густина потрійного зв'язку важче піддається поляризації, оскільки довжина потрійного зв'язку менша, ніж довжина подвійного зв'язку:



а електронегативність sp – гібридизованого атома гідрогену вища порівняно з sp^2 – гібридизованим C – атомом. Тому, незважаючи на більшу ненасиченість, ацетиленові вуглеводні важче приєднують електрофільні реагенти, ніж етиленові вуглеводні. Водночас зовнішні області ядер вуглецевих атомів потрійного зв'язку є відносно збідненими на електронну густину, через це ацетиленові вуглеводні, на відміну від етиленових, здатні приєднувати нуклеофільні реагенти, такі як спирти, аміни, синильну кислоту, тощо.

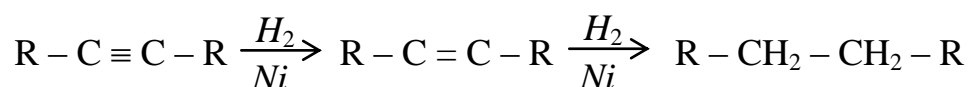
Отже для алкінів характерні реакції приєднання і, крім того, вони здатні заміщувати атом водню біля вуглецевого атома з потрійним зв'язком, тому що алкіни мають кислотні властивості і відносно високу рівноважну кислотність:



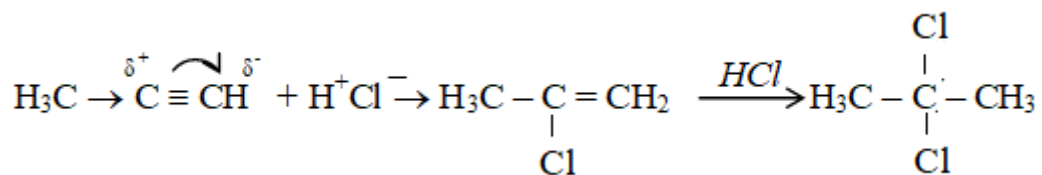
Реакції приєднання

Приєднання відбувається в дві стадії. Спочатку утворюються сполуки етиленового ряду, а потім насичені вуглеводні або їх похідні

Гідрування:



Приєднання гідрогалогенів:



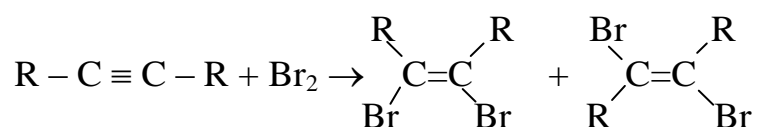
Пропін

2-хлорпропен

2,2-дихлорпропан

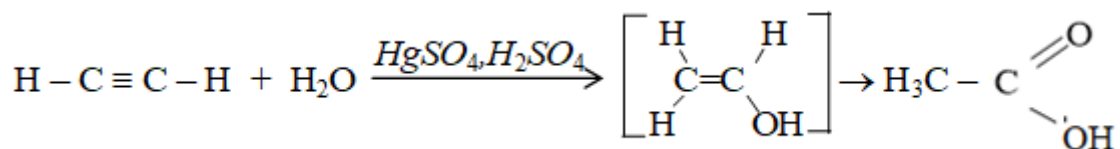
Приєднання відбувається за правилом Марковникова. Спочатку утворюються вінілгалогеніди, а потім гемінальні дигалогеналкани.

Галогенування:



Приєднання нуклеофільних реагентів (H_2O , $\text{R} - \text{OH}$, $\text{R} \text{COOH}$, HCN):

а) **реакція Кучерова** (гідратація). Приєднання води ацетиленових сполук теж відбувається в дві стадії. Спочатку утворюється нестійкий енол, який відразу ж ізомеризується в карбонільну сполуку:

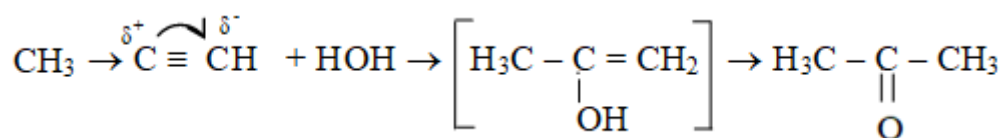


Ацетилен

Вініловий спирт

Ацетальдегід

Приєднання води відбувається за правилом Марковникова:



Пропін

Енол

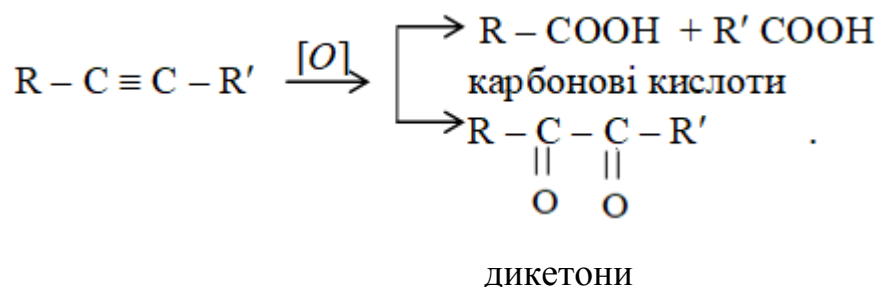
Ацетон

б) **приєднання** синильної кислоти

⊕ ⊖



Акрілонітрил
Реакції окисації:



М'яке окисення відбувається з утворенням дикетонів, а жорстке – з розривом потрійного зв'язку та утворенням суміші карбонових кислот.

Димеризація, циклотримеризація

За наявності хлориду міді (I) і хлориду амонію в соляній кислоті ацетилен лінійно полімеризується:

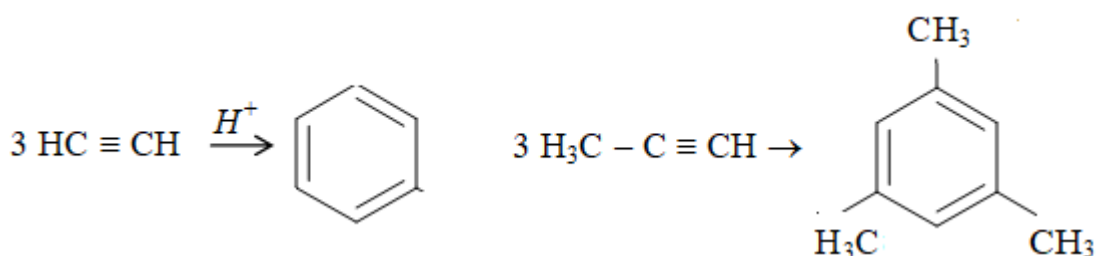


Ацетилен

Бутенін (венілацетилен)

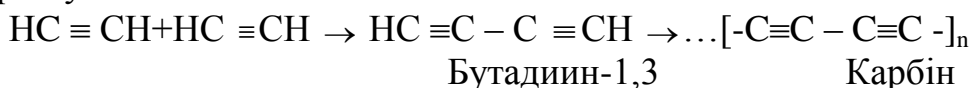
Ця реакція має велике промислове значення, оскільки з венілацетилену шляхом приєднання хлороводню добувають 2-хлорбутадієн – 2,3 (хлоропрен) – мономер для виробництва синтетичного каучуку.

Над нагрітим до 400 °С активованим вугіллям молекули алканів тримеризуються:



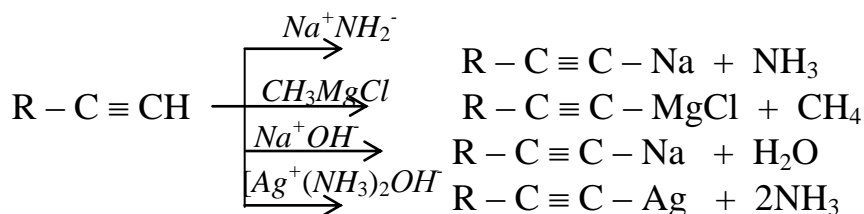
Полімеризація

Каталітичним окисенням поступово отримують бутадиєн – 2,3 і т.д. аж до карбіну:

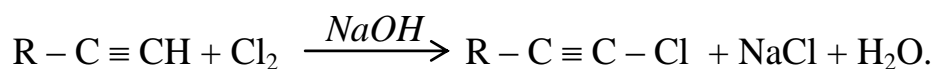


Реакції заміщення

а) утворення ацетиленідів:

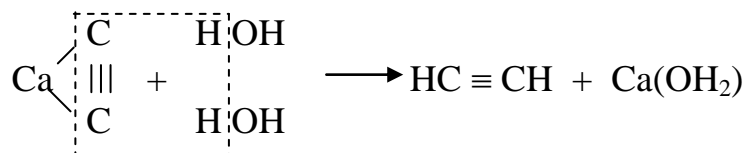


б) галогенування:



Методи добування

Синтез Вьолера:



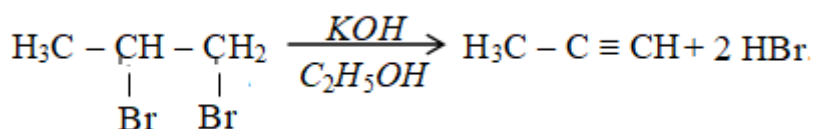
Карбід кальцію

Ацетилен

Окисдаційний піроліз метану – промисловий метод:



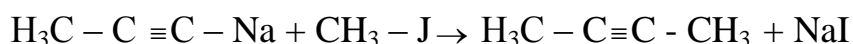
Дегідрогалогенування віциальних дигалогеналканів:



1,2 – дибромпропан

Пропін

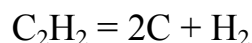
Алкілювання ацетиленідів лужних металів:



Бутин - 2

Застосування алканів. З алкінів велике промислове значення має тільки ацетилен, який є сировиною для виробництва багатьох органічних сполук. Основні напрямки промислового використання ацетилену спрямовані на здобуття полімерних матеріалів.

Алкіни – термодинамічно нестійкі сполуки, які за деяких умов можуть самочинно вибухати. Так, ацетилен при тиску вище, ніж 196 кПа без контакту з повітрям здатний до вибуху (під впливом місцевого розігріву або удару):

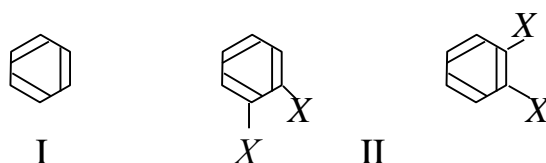


При контакті з бромом, хлором і фтором ацетилен самозаймається. При горінні ацетилену та його гомологів утворюється кіптява, а полум'я сильно світиться.

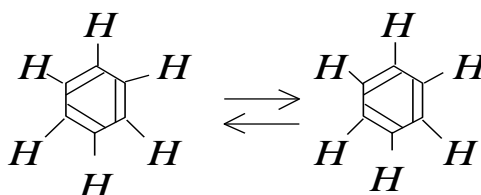
6.2.4 Ароматичні вуглеводні. Будова та хімічні властивості

Термін «ароматичні сполуки» виник ще на початку розвитку органічної хімії, коли органічні речовини поділяли на аліфатичні (жирні) й ароматичні (що мають запах). До ароматичних сполук відносять бензен та інші сполуки, що подібні до нього за хімічними властивостями. Такі хімічні властивості мають назву **ароматичних** вони відмінні від властивостей аліфатичних вуглеводнів.

Бензен був виділений ще в 1825 році М. Фарадеєм, і він же визначив співвідношення вуглецю та водню в цій сполуці – 1:1. Вивчаючи структуру бензену, А. Кекуле в 1865 році запропонував структурну формулу у вигляді циклогексатриєну 1,3,5 (I):



Але недолік такої структури полягав у тому, що вона припускала можливість існування ізомерів дизаміщених бензену, які в дійсності не існують (II). Тому Кекуле запропонував зображувати молекулу бензену у вигляді резонансного гібриду двох структур:

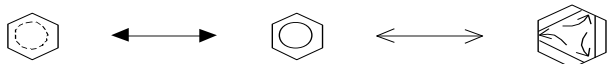


Сучасні дані не підтверджують наявності у молекулі бензену подвійних і одинарних зв'язків, що чергуються між собою. Довжини всіх $C - C$ зв'язків молекули бензену є однаковими й дорівнюють 0,14 нм (довжина $C=C$ зв'язку дорівнює 0,134 нм, довжина $C - C$ зв'язку – 0,154 нм), тобто вони мають середнє значення між довжинами одинарного й подвійного зв'язків. Атоми карбону в молекулі бензену знаходяться в стані sp^2 – гібридизації. Шість атомів карбону сполучені між собою σ - зв'язками й замкнені у цикл. Довжини всіх $C - H$ σ - зв'язків однакові й дорівнюють 0,108 нм. Усі шість атомів карбону і шість атомів гідрогену розміщені в одній площині. Крім того, в молекулі бензену кожен C – атом має вільну p – орбіталь, яка може брати участь у створенні π - зв'язків (рис.32).

Ці p – електрони в бензені не поєднуються в пари, а є делокалізованими, тобто створюють спільну π – електронну хмару, що рівномірно розподілена по всій молекулі, оскільки формулу бензену правильніше зображувати у вигляді рівнобічного шестикутника з вписаною в ньому циклічною π - орбіталлю, що символізує секстет π – електронів . На відміну від етиленових

сполук, кожному $C - C$ - зв'язку відповідає електронна густина лише одного p - електрона. Такий зв'язок має назву **ароматичного**.

Але часто використовують й формули Кекуле у вигляді рівнобічного шестикутника з трьома кон'югованими подвійними зв'язками:



Для того, щоб розглянути властивості ароматичних сполук, треба з'ясувати, які ж саме властивості характерні для всіх ароматичних сполук. З емпіричної точки зору молекулярні формули ароматичних сполук відповідають ненасиченості, проте, на відміну від ненасичених сполук, їм не властиві реакції приєднання. Ароматичні сполуки вступають у реакції електрофільного заміщення.

Виходячи з особливостей будови бензену, можна зробити висновки щодо ознак ароматичних сполук:

- вони повинні мати циклічну кон'юговану π - електронну систему;
- умовою найбільшої кон'югації є плоска будова молекули;
- молекула повинна відповідати квантово-хімічним критеріям, тобто за

правилом Гюкелля система повинна мати певну кількість π -електронів ($4n+2$):



6 π - електронів

– молекула повинна відповідати термодинамічним критеріям – система повинна бути термодинамічно стабільною;

– молекула повинна відповідати фізичним критеріям; тобто повинна мати π -електронний струм (кільцевий струм).

Отже за Гюккелем: **молекула є ароматична, якщо вона є плоским моноциклом, кожен з атомів якого надає одну свою p -орбіталь до загальної замкненої системи, де сумарна кількість електронів дорівнює $4n+2$.**

Номенклатура. Бензен – це перший член гомологічного ряду ароматичних вуглеводнів. Ароматичні вуглеводні називають за систематичною номенклатурою як заміщені бензену. Для замісників бензену нумерацію починають від “найстаршого” замісника. За пріоритетністю замісники замісники для ароматичних сполук розміщуються в ряд:

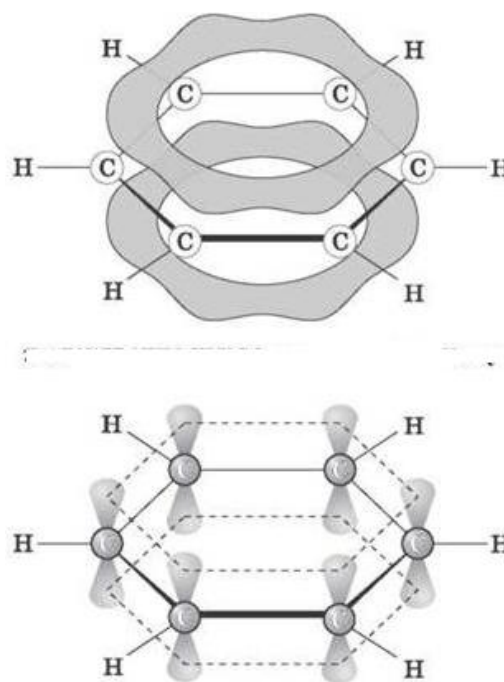
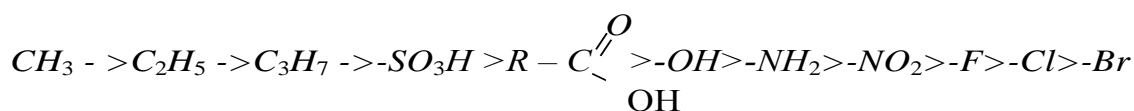
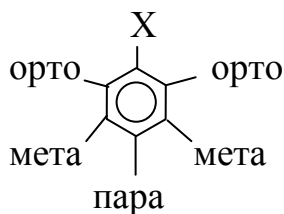


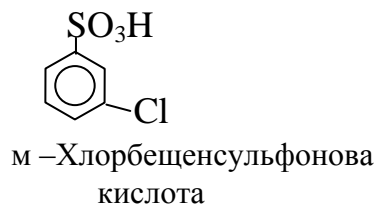
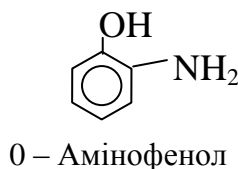
Рисунок 32 – Схема утворення зв'язків в молекулі бензену



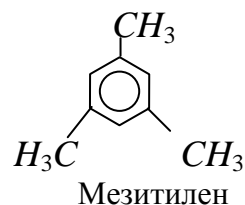
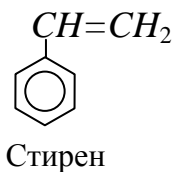
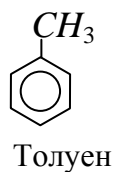
Інша система позначення замісників, яку також визнає IUPAC, заснована на використанні префіксів **орто-** (1,2-), **мета-** (1,3) і **пара-** (1,4), які позначають атоми карбону бензенового ядра відносно C – атома, який має пріоритетний замісник.



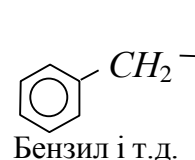
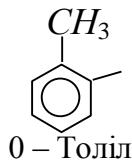
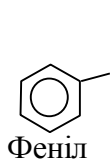
Префікси записують часто у скороченому вигляді, буквами: *o-*, *m-*, *p-*, наприклад:



Деякі історичні назви ароматичних вуглеводнів затверджено номенклатурою IUPAC, наприклад:



Радикали ароматичних вуглеводнів мають назви:

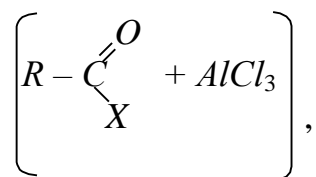


Хімічні властивості ароматичних сполук. Бензен може вступати у реакції: заміщення, приєднання, у реакції, що супроводжуються розривом бензольного кільця.

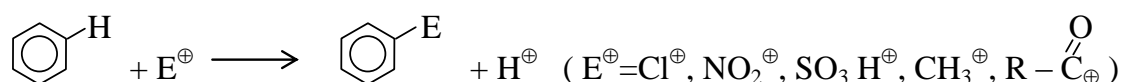
Реакції електрофільного заміщення

Для бензену та його похідних найбільш характерними є реакції електрофільного заміщення в ароматичному ядрі. Бензенове ядро є джерелом електронів, а сполуки, з якими воно реагує, є електронозбідними

електрофільними реагентами. Реакції електрофільного заміщення (S_E) – це нітрування ($HNO_3 + H_2SO_4$), галогенування ($X_2 + AlCl_3$), сульфування (H_2SO_4) і реакції Фріделя-Крафтса ($R - X + AlCl_3$ – алкілювання,

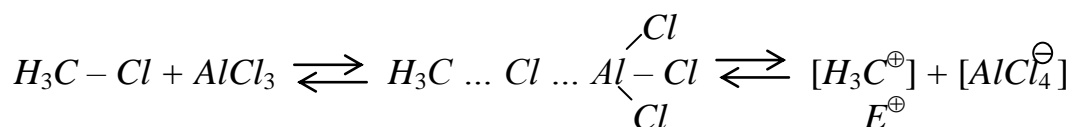


Схему S_E – реакції можна записати в загальному вигляді:

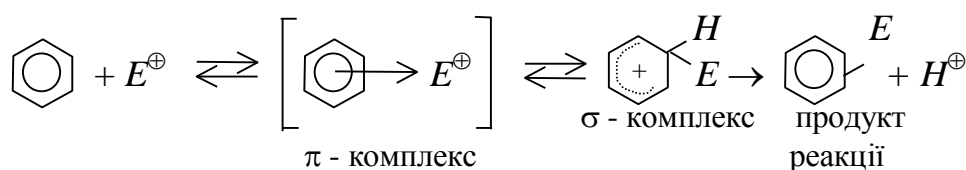


Механізм електрофільного заміщення в бенzenовому ядрі

Електрофільне заміщення в бенzenовому ядрі – це процес, що складається з кількох стадій. Спочатку при взаємодії з каталізатором утворюється електрофільна (яка має позитивний заряд) частинка, наприклад:



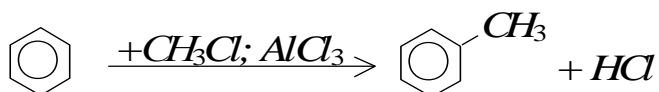
Потім відбувається поступове зближення електрофільної частини з π -електронною орбітальною бенzenового ядра. Дія частинки спрямована перпендикулярно площині бенzenового кільця. При цьому виникає донорно-акцепторний π -комплекс:



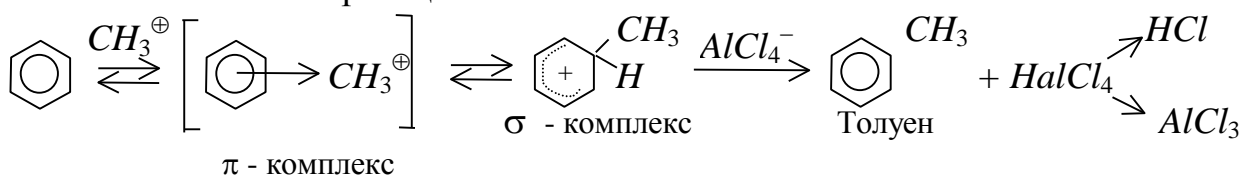
Наступною стадією є атака одного з вуглецевих атомів електрофільною частинкою з утворенням σ -комплексу. Після цього відбувається вилучення протону й утворення продукту реакції. Реакції нітрування (заміщення H -атома на нітрогрупу NO_2), галогенування (заміщення H -атома на Br або Cl), сульфування (заміщення H -атома на сульфогрупу SO_3H), алкілювання (заміщення H -атома на алкільну групу) та ацилювання (заміщення H -атома на ацильну групу) мають подібні механізми.

Розглянемо реакції електрофільного заміщення

1. Алкілювання (реакція Фріделя-Крафтса)



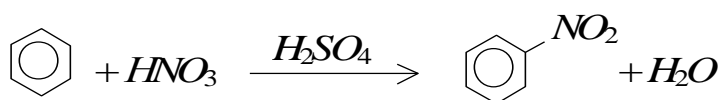
Механізм реакції



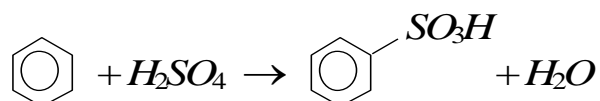
Алкилювати арени можна також алкенами за наявності концентрованих кислот (H_2SO_4 ; H_3PO_4)



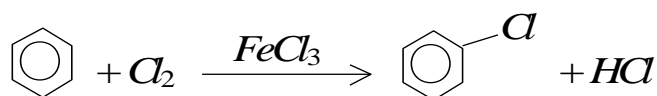
2. Нітрування. Бензен та його гомологи нітрують “нітруючою сумішшю” – сумішшю концентрованих азотної та сірчаної кислот:



3. Сульфування. Як сульфуючі реagentи використовують концентровану сірчану кислоту, олеум, оксид сірки (VI), хлористий сульфурил.



4. Галогенування. За наявністю каталізаторів (Fe^{3+} , Al^{3+} , Sb^{3+}) галогени заміщують атом водню в бензеновому ядрі:



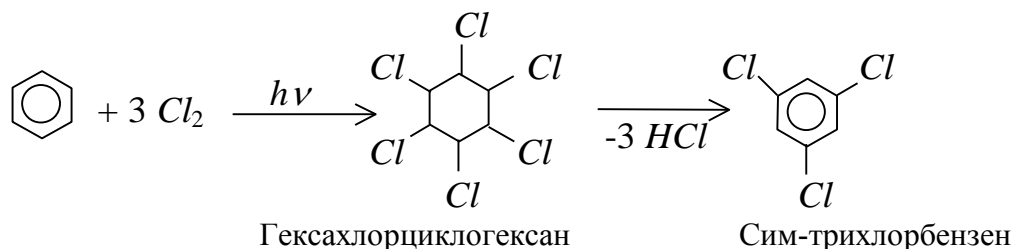
Реакції приєднання

Щоб здійснити реакцію приєднання, спочатку треба подолати енергетичний бар'єр кон'югованої системи π - електронів. Тому ці реакції відбуваються з багатими на енергію реагентами-частинками з неспареними електронами або вільними радикалами.

Бензен та його похідні гідруються над нікелевими або платиновими каталізаторами до відповідних циклогексанів:

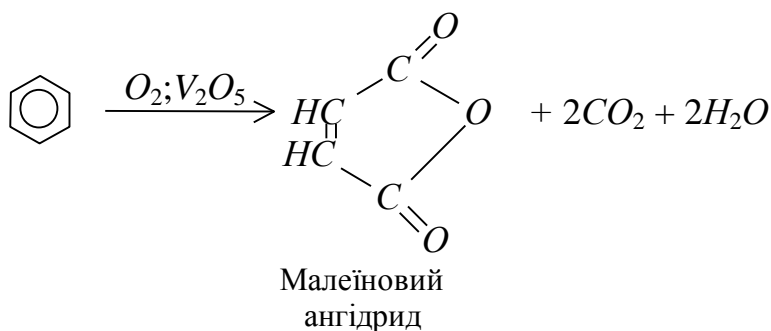


Хлор і бром приєднуються до бензену при УФ – опромінуванні за відсутності каталізаторів:

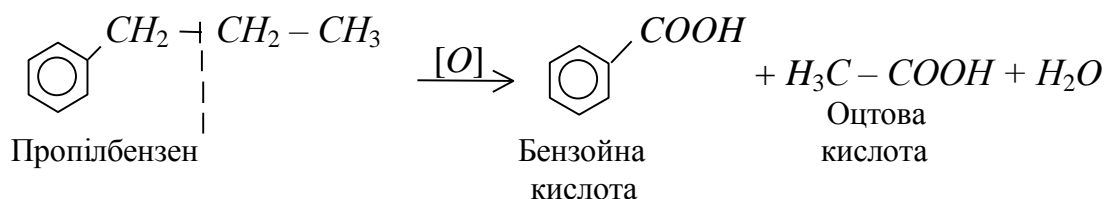


Реакції окисації

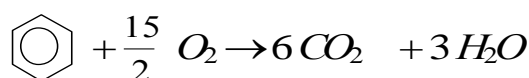
За звичайних умов бензен стійкий до дії окисників. Бензен не знебарвлює водний розчин перманганату калію навіть при тривалому нагріванні. Лише при нагріванні його за наявності каталізатора відбувається часткове окислення до малеїнового ангїдриду:



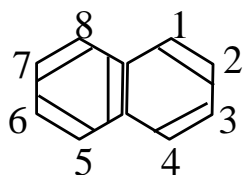
Гомологи бензену, на відміну від бензену, легко окиснюються до карбонових кислот, причому, незалежно від довжини бічного вуглецевого ланцюга, карбоксильна група кислоти, що утворюється, завжди сполучена з бензеновим ядром:



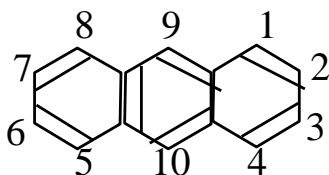
Ароматичні сполуки мають більші температури самозаймання, ніж насичені і ненасичені вуглеводні. Внаслідок великого вмісту карбону, бензол та його гомологи горять сильно кіптявим яскравим полум'ям:



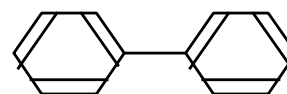
До ароматних сполук відносяться також поліядерні ароматичні сполуки, наприклад:



Нафтален



Антрацен



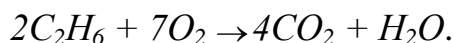
Дифеніл

Вони мають ті властивості, що і бензен та його гомологи.

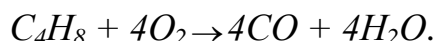
6.2.5 Пожежна небезпека вуглеводів

Усі вуглеводні здатні до реакції горіння. Горіння залежить від об'єму кисню, потрібного на проведення цього процесу.

При повному згорянні утворюється вуглекислий газ і вода:



За нестачі кисню замість вуглекислого газу може утворюватися чадний газ:



Сполуки з великим вмістом вуглецю при горінні в повітрі згоряють не повністю – при цьому утворюється сажа (кіптяве полум'я). Якщо вуглеводні-газоподібні сполуки утворюють вуглеводнево-повітряні суміші, вони здатні до вибуху.

6.2.6 Галогенопохідні вуглеводнів, їх застосування у пожежній справі

Галогеновуглеводні – це найпростіші похідні вуглеводнів, в яких один або кілька атомів водню заміщені на галогени.

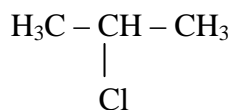
Класифікація галогеновуглеводнів:

За будовою вуглецевого радикалу:

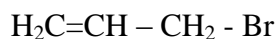
- насичений – галогеналкани та циклоалкани;
- ненасичений – галогеналкени та галогеналкіни;
- ароматичний – галогенарени.

За кількістю атомів галогену: моно-, ди-, три-...

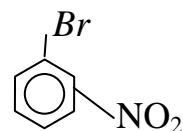
Номенклатура та ізомерія. За систематичною номенклатурою назви галогеновуглеводнів утворюють за назвою відповідного алкану, **позначаючи в префіксі назву галогену та номер вуглецевого атома, сполученого з цим галогеном.**



2-Хлорпропан



3-Бромпропен-1



3-Нитро-

бромбензен

Також поширені тривіальні назви, наприклад: CHCl_3 – хлороформ, CHBr_3 – бромформ, CCl_4 – чотирьохлористий вуглець та інші.

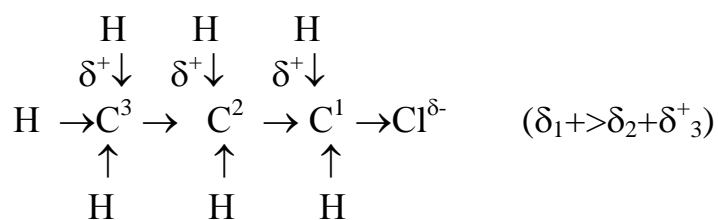
Галогеновуглеводням властиві всі види ізомерії: структурна, геометрична, позиційна та інші.

Будова та реакційна здатність. Властивості галогенопохідних значною мірою залежать від вуглецевого скелету та природи галогену. Разом із збільшенням довжини ланцюга та молекулярної маси атома галогену збільшуються температури кипіння галогеналканів і, водночас, із збільшенням ступеня розгалуженості вуглецевого ланцюга температура кипіння зменшується. Алкілгалогеніди нерозчинні у воді, можливо тому, що вони не утворюють водневих зв'язків, але розчинні в більшості органічних розчинників. Вони мають специфічний, трохи солодкуватий запах. Велика кількість цих сполук токсична.

Реакційна здатність галогенідів з однаковими вуглецевими радикалами зменшується в ряду: $\text{R} - \text{I} > \text{R} - \text{Br} > \text{R} - \text{Cl} > \text{R} - \text{F}$.

Галогеналкани – одні із найбільш реакційноздатних органічних речовин. Більшість реакцій цих речовин відбувається з участю атома галогену. Зв'язок між атомом карбону і атомом галогену ковалентний. Але галоген більш електронегативний, ніж вуглець. Тому електронна пара зв'язку $\text{C} \rightarrow \text{Hal}$ значно зміщена до атома галогену. Внаслідок цього зв'язок поляризується і атом галогену має заряд δ^- , а атом карбону – заряд δ^+ .

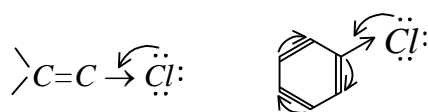
Поляризація зв'язку $\text{C} \rightarrow \text{Hal}$ передається на сусідні $\text{C}-\text{C}$ – і $\text{C}-\text{H}$ – зв'язки. Внаслідок цього електронна густина цих зв'язок зміщується в бік атома галогену:



Отже, атом галогену в молекулах галогеналканів виявляє негативний індукційний ефект ($-I$), який згасає в міру віддалення від цього атома.

Для галогенопохідних насичених вуглеводнів найхарактернішими є реакції заміщення галогену (S – реакції) і реакції відщеплення галогеноводнів (E – реакції). Висока полярність зв'язків $\text{C} - \text{Hal}$ зумовлює високу реакційну здатність галогеналканів.

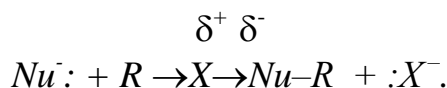
Навпаки, якщо галогеновий атом сполучений з sp^2 – гібридизованим атомом (вінілгалогеніди та галогенарени)



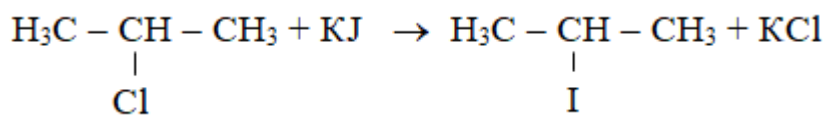
крім $-I$ -ефекту галогенового атома, спостерігається кон'югація неподіленої електронної пари галогену з π -елекtrонами подвійного зв'язку або π -елекtrонами бензенового ядра ($+M$ -ефект). При цьому зв'язок $C - Hal$ скорочується й зміцнюється, тому для таких сполук реакції заміщення утруднюються.

Нуклеофільне заміщення

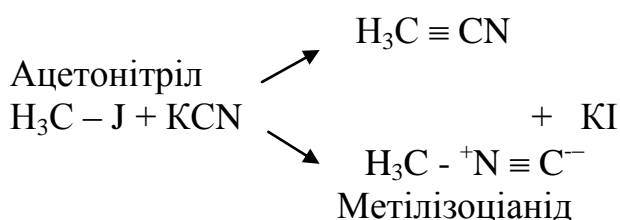
Більшість реакцій галогеноалканів відбувається з розривом $C - Hal$ зв'язку. Нуклеофільне заміщення є типовим для галогеналканів:



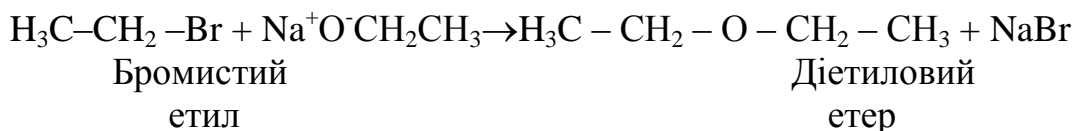
Заміщення галогену йде з первинними галогеналканами й значно гірше з вторинними й третинними:



утворення нітрилів та ізонітрилів

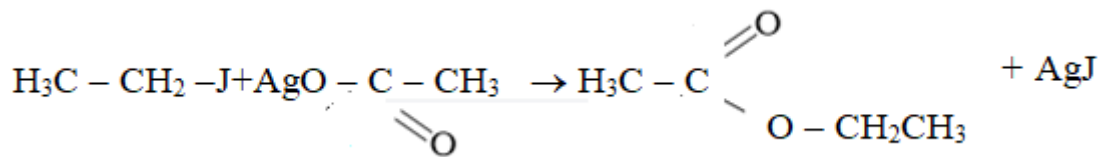


Взаємодія з алкоголями з утворенням етерів:

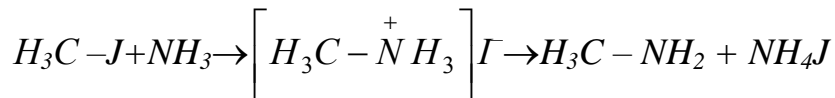


Утворення естерів

Ці реакції добре йдуть між галогеналканами й натрієвими або срібними солями карбонових кислот:

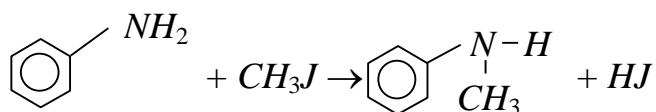


Алкілювання амоніаку та амінів.



Метиламоній - іодид

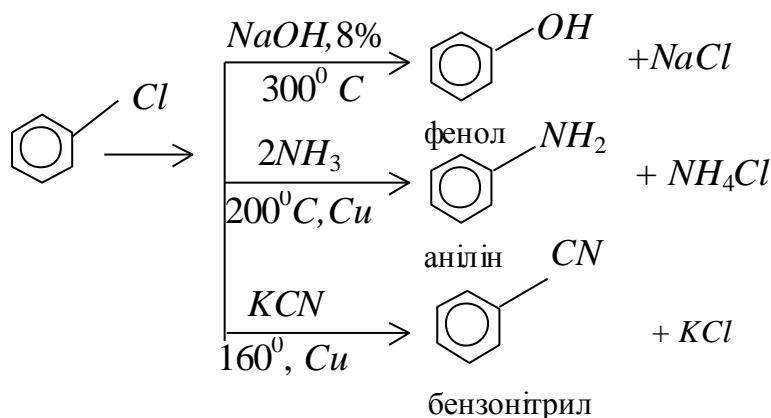
Метиламін



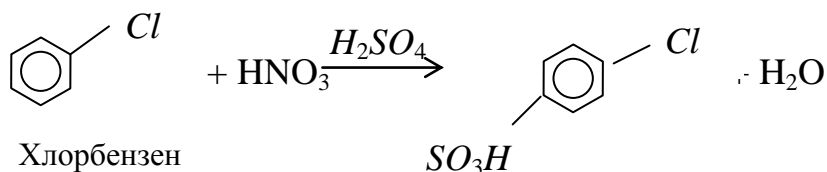
Анілін

N-Метиланілін

Галогеноарени вступають до реакції $S_{\text{N}}\text{V}$ жорстких умовах:



Для галогенарканів найбільш характерні реакції заміщення S_{E} по бензеновому кільцю, наприклад:



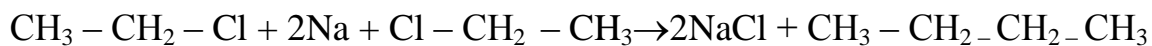
Хлорбензен

SO_3H

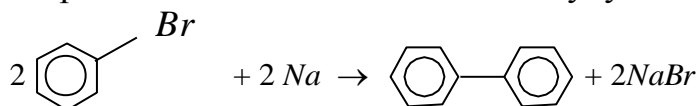
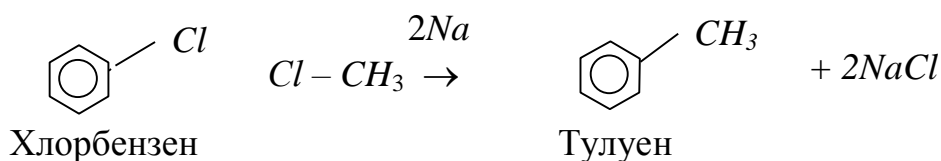
n - Хлор-бензен-сульфо кислота

Взаємодія з металами

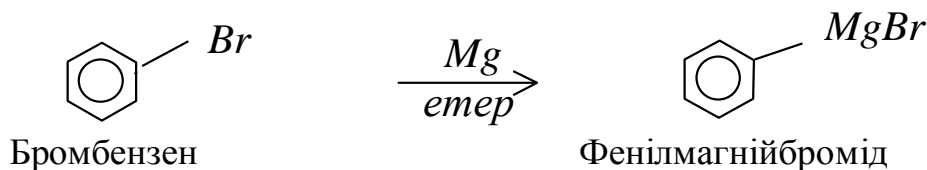
Реакція Вюрца. Реакція утворення насичених вуглеводнів при взаємодії з металевим натрієм:



Реакція Вюрца – Віттіга. Взаємодія сумішей галогеноалканів і галогенаренів з металевим натрієм – різновид реакції Вюрца:



Утворення реактивів Гриньяра:



Крім магнійорганічних сполук в органічному синтезі використовують й інші металорганічні сполуки, деякі з них отруйні й легко самозаймаються.



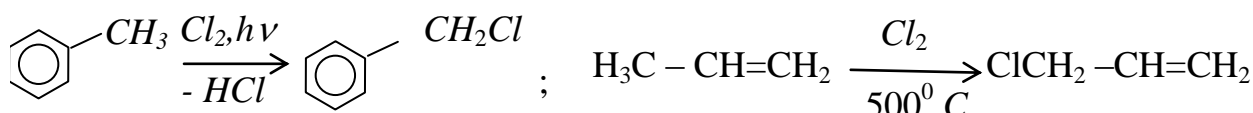
Тетраетилсвинець

Тетраетилсвинець (ТЕС) $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$.

ТЕС використовують як антидетонатор до моторного пального, він міститься в етильованому бензині. Це надзвичайно отруйна речовина (уражає нервову систему), що обмежує сферу її використання.

Методи добування галогенопохідних:

а) пряме галогенування алканів або алкенів



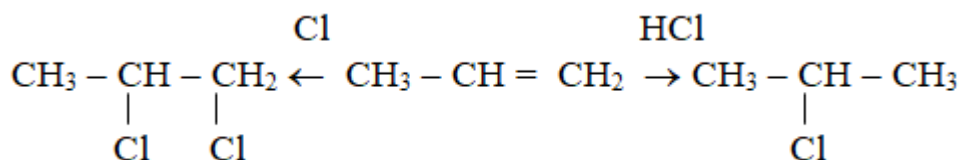
Толуен

Бензилхлорид

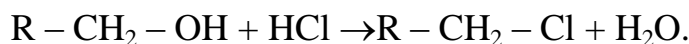
Пропен

Алілхлорид

б) приєднання галогенів до ненасичених сполук:

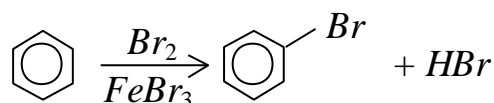


в) заміщення гідроксильної групи спиртів на галоген



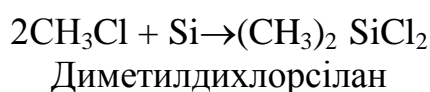
(Для заміщення також використовують такі реагенти: PCl_3 ; PCl_5 ; $SOCl_2$);

г) галогенування аренів:

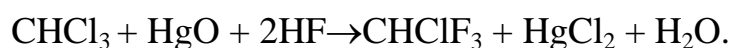


Застосування галогенпохідних у пожежній справі. Деякі галогенпохідні вуглеводнів є ефективними інгібіторами горіння. Вже за наявності у повітрі декількох процентів (або частки процента) фреонів (хладонів) припиняється процес горіння більшості речовин в газовій фазі. Але такі речовини у своїй більшості руйнують озоновий шар атмосфери і тому заборонені до використання. До галогенпохідних вуглеводнів, які не руйнують озонового шару відносяться різні фтор - й перфторвуглеводні: трифторметан CHF_3 , пентафторетан C_2HF_5 (HFC-125), гектафторпропан $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_6$, перфторбутан C_4F_{10} , перфторгексан C_6F_{14} гептафторпропан C_3HF_7 (HFC-227). Ці фторвуглеводні забезпечують безпечне гасіння пожеж, але за своєю ефективністю значно поступаються фреонам, які використовувалися раніше (вогнегасні концентрації ≈ 10 об.%).

На основі синтезу з кремнієм отримують силіконову рідину, яка утворює плівку на поверхні осередку горіння:

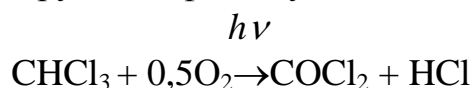


Чотирихлористий вуглець застосовується як сполука для гасіння пожеж (CCl_4), тому що він майже не горить. Хлороформ (CHCl_3) застосовують для отримання фреонів та хладонів:



фреон -22

Хлороформ речовина небезпечна, тому що за наявності кисню та світла розпадається з утворенням отруйного фосгену COCl_2 :



Приклади розв'язання типових задач за темою 6.2

Задача 1.

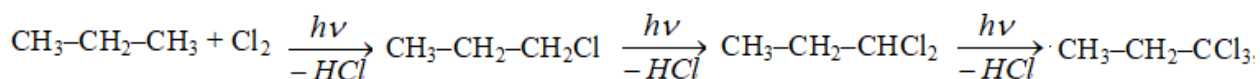
Напишіть приклади реакцій заміщення пропана, які відбуваються при його взаємодії з Cl_2 , Br_2 і HNO_3 .

Розв'язання:

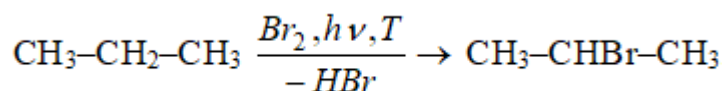
Для алканів характерні реакції заміщення атомів карбону, які відбуваються за

радикальним механізмом. Умови ініціювання таких реакцій є опромінювання світлом, великі температура і тиск.

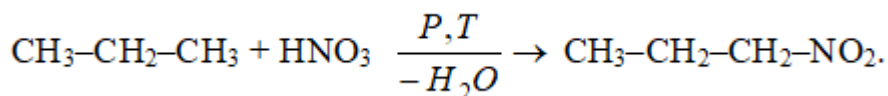
а) хлорування:



б) бромовання алканів відбувається при більш жорстких умовах, бром заміщує гідроген переважно у середині молекули:



в) нітрування:

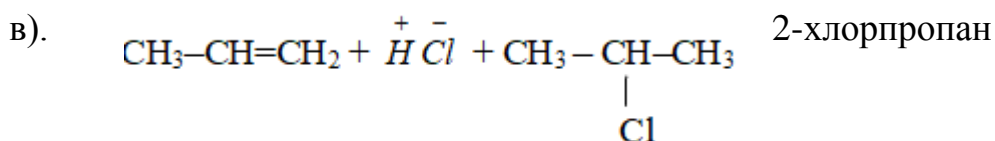
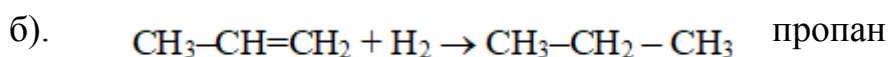
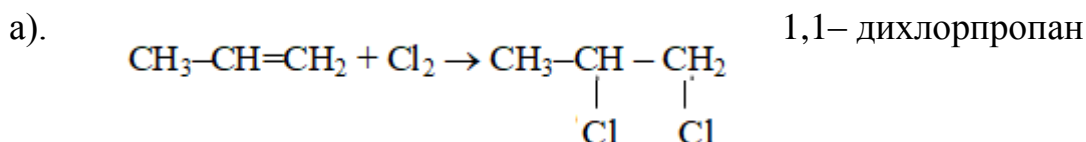


Задача 2.

Напишіть рівняння реакцій взаємодії пропену з Cl_2 , H_2 і HCl . Дати назву отриманим сполукам.

Розв'язання:

Реакції приєднання відбуваються за подвійним зв'язком:

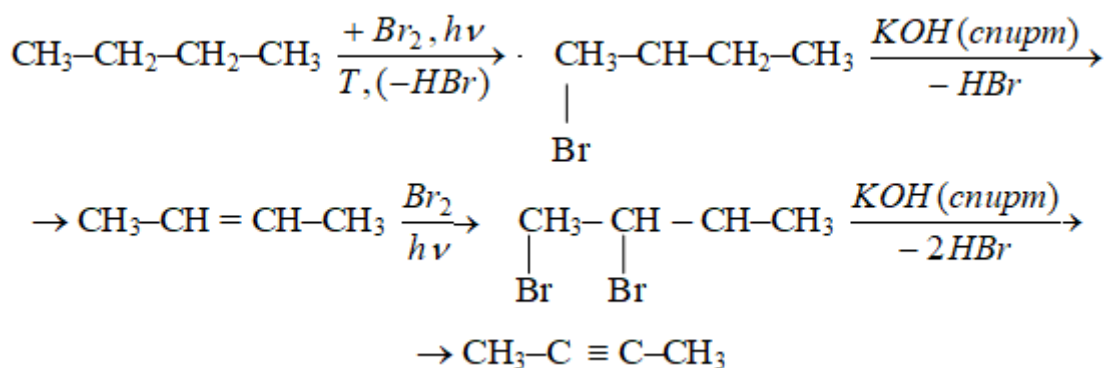


Реакція (в) відбувається за правилом Марковникова. Позитивно заряджена частина полярної молекули приєднується до найбільш гідрогенізованого атома карбону, а негативно заряджена – до найменш гідрогенізованого атома карбону, які утворили кратний зв'язок.

Задача 3.

Запропонуйте спосіб отримання бутин-2 з н-бутана.

Розв'язання:



Задача 4.

Ароматична нітросполука має склад: C–37% ; H–2,2% ; N–18,5% ; O–42,3%. Встановити простішу формулу цієї сполуки.

Розв'язання:

1. 100 г речовини будуть вмішувати таку кількість молей атомів кожного елементу:

$$n(\text{C}) = m(\text{C}) / A(\text{C}) = 37,0 / 12 = 3,08; \quad n(\text{H}) = m(\text{H}) / A(\text{H}) = 2,2 / 1 = 2,2;$$

$$n(\text{N}) = m(\text{N}) / A(\text{N}) = 18,5 / 14 = 1,32; \quad n(\text{O}) = m(\text{O}) / A(\text{O}) = 42,3 / 16 = 2,64.$$

2. Розрахуємо співвідношення кількості молей атомів усіх елементів:

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{N}) : n(\text{O}) = 3,08 : 2,20 : 1,32 : 2,64$$

Це співвідношення буде відповідати простішій формулі речовини, якщо воно буде виражене найменшими цілими числами.

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{N}) : n(\text{O}) = 7 : 5 : 3 : 6,$$

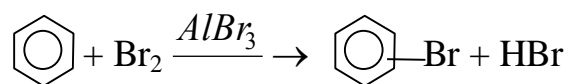
тобто простіша формула речовини $C_7H_5N_3O_6$.

Задача 5.

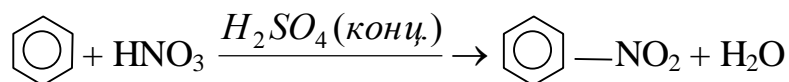
Запропонувати методи введення в бензенове кільце таких замісників: – Br, – NO₂, –CH₃.

Розв'язання:

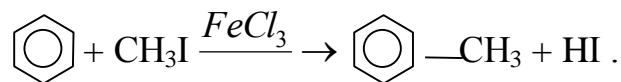
Для отримання моногалогенпохідних бензену, треба використовувати в якості каталізаторів “кислоти Льюїса” (AlCl₃, AlBr₃, FeCl₃):



Нітрогрупа в бензенове кільце вводиться при дії “нітруючої суміші” (нітратна + концентрована сульфатна кислоти):



Для введення вуглеводневих радикалів використовується реакція Фріделя–Крафтса, яка відбувається в присутності кислот Льюїса:

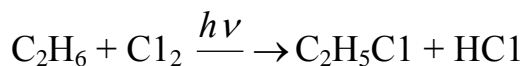


Задача 6.

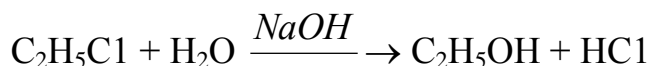
Здійснити перетворення і дати назви всім продуктам:



Розв'язання:



хлоретан



етанол

Задача 7.

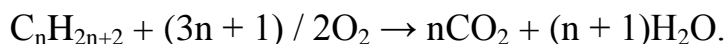
Визначте молекулярну формулу алкану, якщо відомо, що для спалювання 6 л цієї речовини необхідно 39 л кисню. Який об'єм вуглекислого газу

утворився в результаті згоряння (об'єми всіх газів виміряні за однакових умов) ?

Розв'язання:

Запишемо загальне рівняння згоряння алканів C_nH_{2n+2} :

6 л 39 л



Об'єм кисню у 6,5 раза перевищує об'єм алкану. За законом Авогадро це означає, що для спалювання 1 моль алкану необхідно затратити 6,5 моль кисню, тобто $(3n + 1)/2 = 6,5$, звідки $n = 4$. Формула алкану – C_4H_{10} .

Із закону Авогадро випливає, що об'єм вуглекислого газу в $n = 4$ раза перевищує об'єм алкану: $V(CO_2) = 4 \cdot 6 = 24$ л.

Відповідь: Вуглеводень C_4H_{10} – бутан; $V(CO_2) = 24$ л.

Задача 8.

В результаті пропускання алкену через надлишок розчину калій перманганату маса осаду, що випав, виявилась у 2,07 раза більшою, ніж маса алкену. Встановіть формулу алкену

Розв'язання:

Окиснення алкенів водним розчином калій перманганату описується загальним рівнянням:



З трьох молів алкану (масою $3 \cdot (12n + 2n) = 42n$) утворюється два молі осаду MnO_2 (масою $2 \cdot 87 = 174$ г). За умовою задачі $42n \cdot 2,07 = 174$, звідки $n = 2$. Шуканий алкен – етилен C_2H_4 .

Відповідь: C_2H_4 .

Завдання для самоконтролю за темою 6.2

Питання:

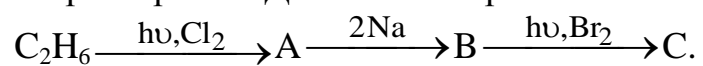
1. Які загальні формули відображають склад алканів, алкенів, алкінів?
2. Які атоми карбону називаються первинними, вторинними, третинними та четвертинними?
3. Які функціональні закінчення прийняті для алканів, алкенів і алкінів?
4. Які продукти утворюються під час горіння вуглеводнів?
5. Які реакції характерні: а) для насичених вуглеводнів, б) ненасичених вуглеводнів?
6. Сформулюйте правило Марковнікова.
7. Що позначають префікси: орто-, мета- і пара-?
8. Що таке ароматичні вуглеводні? Які вони мають особливості в будові та властивостях?

9. За допомогою яких реакцій можна продовжити вуглеводневий ланцюг?
10. Як галогенпохідні вуглеводнів можна перетворити наспирти?
11. Які природні джерела вуглеводнів вам відомі?
12. Яке застосування в пожежогасінні мають галогенпохідні вуглеводнів?

Задачі:

1. Яку масу бромної води з масовою часткою броду 1,6 % в змозі знебарвити пропілен об'ємом 1,12 л (н.у.)
2. Який об'єм повітря потрібний для спалювання газу, що містить 80 % (за об'ємом) метану і 20 % етану? Об'ємна частка кисню в повітрі 21 %.
3. Які речовини утворюються під час спалювання органічних сполук? Які органічні сполуки нездатні до горіння?
4. Визначте молекулярну формулу алкану, якщо відомо, що для його спалювання витратили 10 л кисню, в результаті чого утворилося 6 л вуглекислого газу. Який об'єм алкану прореагував?
5. Визначте молекулярну формулу насиченого вуглеводню, якщо відомо, що в результаті повного згорання 8,6 г цієї сполуки утворилося 13,44 л (н.у.) карбон(IV) оксиду.
6. У речовині А міститься Карбон, масова частка якого 83,72 %, і Гідроген. Встановіть можливі структурні формули речовини А.
7. У деякому вуглеводні масові частки елементів такі: 82,76 % Карбону і 17,24 % Гідрогену. В результаті хлорування (радикального), вуглеводень утворює два ізомерних монохлориди – первинний і третинний. Визначте будову вихідного
8. Газ, що утворюється в результаті повного згорання 0,1 моль насиченого вуглеводню, пропустили через надлишок вапняної води, внаслідок чого випало 60 г осаду. Визначте молекулярну формулу і будову насиченого вуглеводню, якщо відомо, що він містить один первинний атом Карбону
- 9-16 Для наведених органічних сполук записати структурні формули, вказати які типи гібридизації мають атоми карбону. Для кожної речовини вказати до якого класу органічних сполук вона відноситься та записати максимально можливу кількість реакцій, які характеризують їх хімічні властивості:
 9. бутен-2 та пентин-3;
 10. 3,4 – диметилпентин –1 та 1,2-диметилбензол;
 11. 3 – етилгептан та 2–метил бутан;
 12. 2–метил–3–етил гептан та гексин-2;
 13. 2–хлор–3–етил гептан та хлорбензол;
 14. пентен–2 та 3–метилбутен–1;
 15. 2–метилгексан та 2–метилбутен–1;
 16. 3–метилбутин–1 та ацетилен.

17. Записати рівняння реакцій за допомогою яких можна здійснити наведені перетворення. Дати назви отриманим сполукам.



18. Записати рівняння реакцій за допомогою яких можна здійснити наведені перетворення. Дати назви отриманим сполукам

Тема 6.3 Кисневмісні органічні сполуки

6.3.1 Загальна характеристика кисневмісних сполук

Оксигенвмісні сполуки – це похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або декілька атомів гідрогену заміщені на функційні групи, до складу яких входить один або декілька атомів кисню, окрім функційної групи – NO_2 .

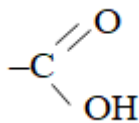
До оксигенвмісних сполук відносяться:

Спирти – похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або кілька атомів гідрогену заміщені на відповідну кількість гідроксильних груп – OH . Спирти називають ще **алкоголями**.

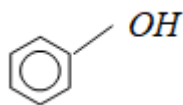
Прості ефіри (етери) – це сполуки, у молекулах яких два вуглеводневі радикали сполучені між собою атомом кисню. Загальна формула етерів:



Карбонові кислоти – органічні сполуки, у складі молекул яких міститься одна або кілька карбоксильних груп:

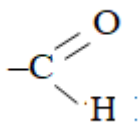


Феноли – органічні сполуки, які містять гідроксильну групу, безпосередньо сполучену з атомом карбону бензольного ядра:

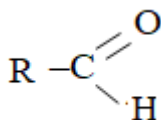


Фенол (оксибензол)

Альдегіди і кетони – це клас органічних сполук, молекули яких містять *карбонільну групу* $>C=O$ (оксогрупу). Альдегіди мають функціональну альдегідну групу

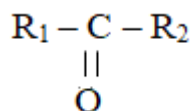


Молекули альдегідів описуються загальною формулою



у якій R – атом водню або вуглеводневий радикал.

Загальна формула кетонів:



В кетонах атом карбону карбональної групи сполучений з двома вуглеводними радикалами, які можуть бути однаковими або різними.

6.3.2 Фізичні та хімічні властивості спиртів

З великої різноманітності спиртів розглянемо властивості двох важливих класів органічних сполук - насичених спиртів і фенолів.

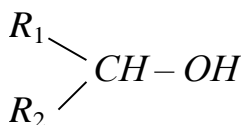
Залежно від будови вуглеводневого радикалу, розрізняють:

- а) насичені і
- б) ароматичні спирти.

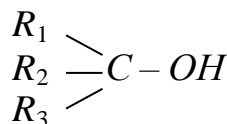
Залежно від кількості гідроксогруп – одноатомні, двоатомні, триатомні і багатоатомні спирти.

Залежно від атома вуглецю, з яким сполучена гідроксильна група

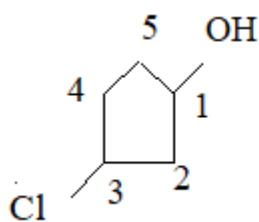
- а) первинні $R - CH_2OH$
- б) вторинні



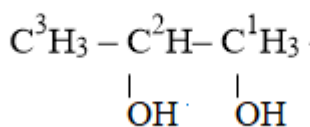
- в) третинні спирти



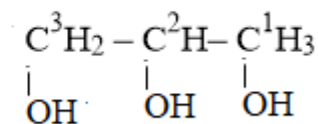
За систематичною номенклатурою назви спиртів утворюють, додаючи до назви відповідного вуглеводню суфікс – *ол*. Якщо молекула містить декілька гідроксильних груп, то до назви додають суфікси – *діол*, – *триол* ... Нумерацію вуглецевого радикалу починають з атома карбону, який найближче розташований до гідроксильної групи, а місце розміщення гідроксилу позначають локантом, наприклад:



3-Хлорциклопентанол



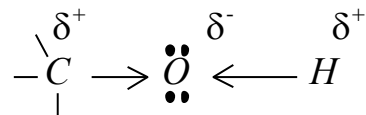
Пропандіол-1,2



Пропантріол -1,2,3

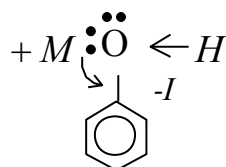
Найпростіша ароматична сполука, що містить гідроксил повинна б була мати назву бензенол, проте її тривіальна назва фенол закріплена правилами IUPAC.

Вплив функціональної групи спиртів на радикал пояснюється негативним індукційним ефектом (-I) гідроксильної групи:



Як можна побачити на схемі, обидва зв'язки **O** – атома поляризуються й стають здатними до гетеролітичному розриву. На атомах карбону та гідрогену утворюється частковий позитивний заряд. Внаслідок цього спиртам властиві реакції заміщення гідроксиду і атома водню.

У молекулах фенолів вплив функціональної групи здійснюється також через позитивний мезомерний ефект (+M) гідроксила. При цьому зв'язок **C – O** скорочується, зменшується його полярильність і здатність до заміщення групи –OH.



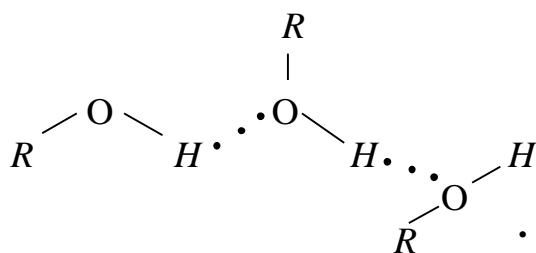
У молекулі фенолу електронна густина на атомі гідрогену також зменшується внаслідок +M – ефекту. Внаслідок цього збільшується рухливість атома гідрогену, що зумовлює збільшення кислотних властивостей фенолів порівняно до спиртів.

Насичені одноатомні спирти нерозгалуженої будови, які містять від 1 до 11 вуглецевих атомів, за нормальних умов – рідини. Вищі спирти, починаючи з **C₁₂**, – тверді речовини. Фенол також є твердою речовиною, яка має специфічний запах. Температури кипіння спиртів є значно вищими, ніж температури кипіння вуглеводнів або галогенпохідних, що мають таку ж саму кількість вуглецевих атомів (табл.4).

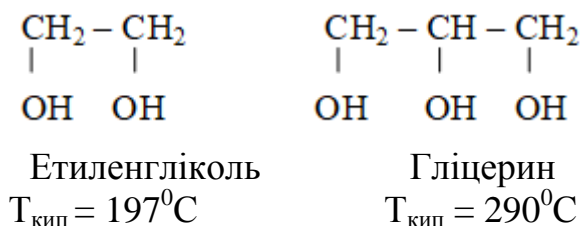
Таблиця 4–Температури кипіння деяких органічних сполук

Сполука	Температура кипіння
етан	- 88,3 ⁰ С
бромистий етил	+38 ⁰ С
етиловий спирт	+78,5 ⁰ С

Це пояснюється асоціацією молекул спирту, внаслідок утворення міжмолекулярних водневих зв'язків:

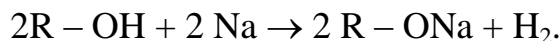


Багатоатомні спирти мають високі температури кипіння, вони порівняно добре розчинюються у воді.



Здатність спиртів відщеплювати протон від гідроксильної групи виявляє **кислотні** властивості спиртів, а здатність приєднувати протон до неподіленої електронної пари *O* – атома виявляє тим самим **основні** властивості, тобто спирти мають **амфотерні** властивості.

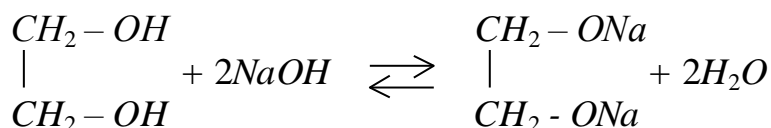
Спирти реагують з лужними металами з утворенням солей – **алкоголятів**:



Алкоголяти легко розкладаються водою:



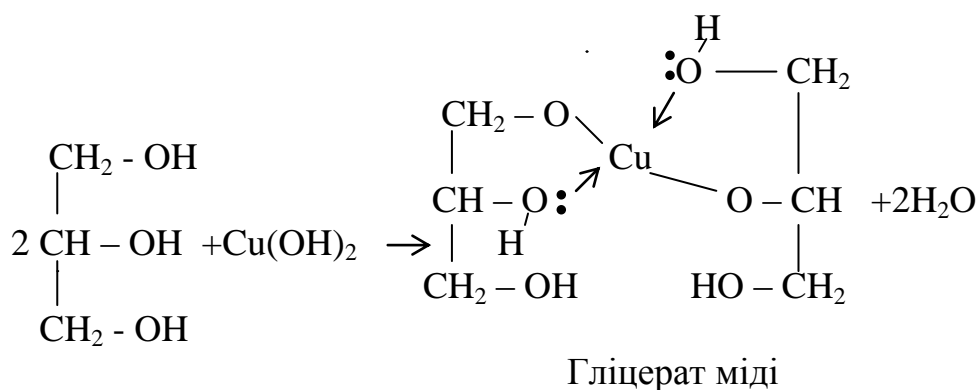
Кислотні властивості гліколей (двоатомних спиртів) більші за кислотні властивості одноатомних спиртів через те, що, внаслідок негативного індукційного ефекту (*-I*) одна гідроксильна група відтягує від іншої електронну густину, тому й гліколі взаємодіють не тільки з лужними металами, але й з лугами з утворенням солей – **гліколятів**.



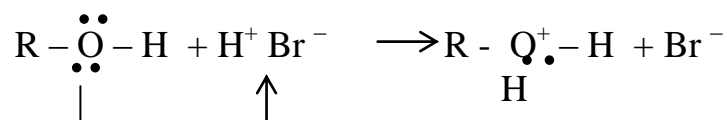
До того ж будова 1,2 – гліколів сприяє утворенню комплексних сполук з гідроксидами важких металів:



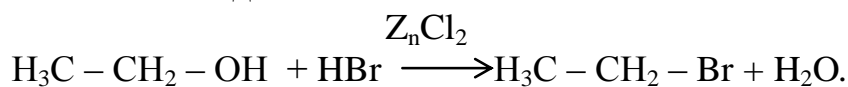
Кислотні властивості гліцерину виражені ще сильніше, ніж в одно – та двохатомних спиртів. Ступінь дисоціації його в 10 разів більший, ніж метилового спирту. Тому гліцерин також легко утворює гліцерати як з лужними металами, так і з лугами та гідроксидами заліза, міді, кальцію, барію та інш. Нерозчинний у воді гідроксид міді розчиняється з утворенням комплексної сполуки яскраво-синього кольору. Ця реакція є якісною на багатоатомні спирти, у яких гідроксильні групи знаходяться біля сусідніх атомів вуглецю. Одноатомні спирти з $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не взаємодіють.



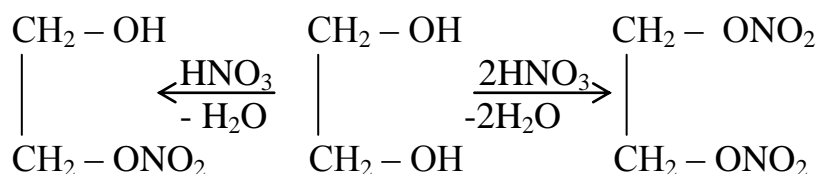
Унаслідок наявності неподіленої електронної пари на кисневому атомі гідроксильної групи, спирти здатні виявляти слабкі основні властивості. При дії сильних кислот вони перетворюються на більш – менш стабільні алкілоксонієві сполуки:



За наявності водовіднімаючих засобів спирти реагують з галогенводнями з утворенням галогенідів:

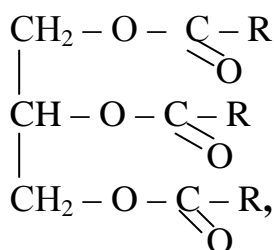


Спирти реагують з мінеральними та органічними кислотами. Продуктами такої взаємодії є відповідні естери:



Динітрат використовують як сировину для виготовлення вибухових речовин.

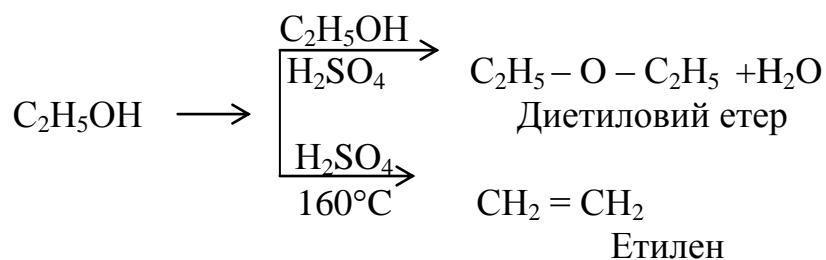
Багатоатомні спирти утворюють з кислотами повні або неповні естери. Наприклад, гліцерин взаємодіє з вищими карбоновими кислотами з утворенням тригліцеридів (*жирів*). Склад та будову жирів можна позначити загальною формулою:



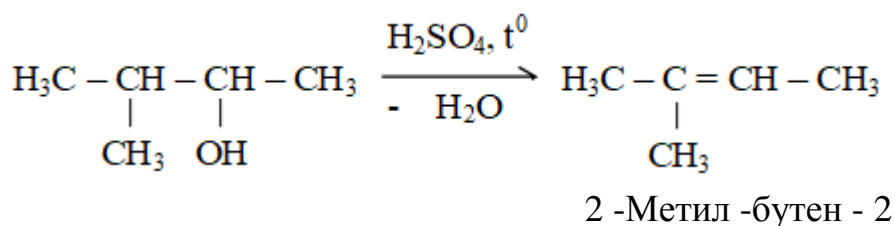
де R – радикали вищих насичених і ненасичених монокарбонових кислот, наприклад, стеаринової, олеїнової (масло оливи), ліноленової (льняна олія). У природних жирах залишки кислот мають, головним чином, нерозгалужений вуглецевий ланцюг та парну кількість вуглецевих атомів. Гліцериди ненасичених високомолекулярних кислот за певних умов здатні до *самозаймання*. Згідно з пероксидною теорією А.Н.Баха, такі речовини окислюються киснем повітря за місцем подвійного зв'язку з утворенням пероксидів. Така реакція супроводжується виділенням тепла. Пероксиди, що утворилися, здатні до подальших перетворень, в тому числі до полімеризації. Такі реакції супроводжуються виділенням тепла. До основних умов самозаймання жирів відносяться: великий вміст подвійних зв'язків в залишках карбонових кислот, наявність великої поверхні окислення і малої поверхні тепловіддачі, доступ повітря, температура навколишнього середовища не менше 10°C , певна щільність промасленого матеріалу.

Кількість подвійних зв'язків можна визначити за допомогою *йодометричного методу*. Цей метод зосновано на здатності галогенів приєднуватися за місцем подвійного зв'язку. За кількістю йоду, що прореагував, можна судити про ступінь ненасиченості сполуки. Критерієм такої оцінки може служити *йодне число (I_d)*, яке показує, скільки грамів йоду приєднується в певних умовах до 100 грамів масла. Якщо $I_d < 50$ – масло не схильне до самозаймання, а якщо $I_d > 50$ – схильне.

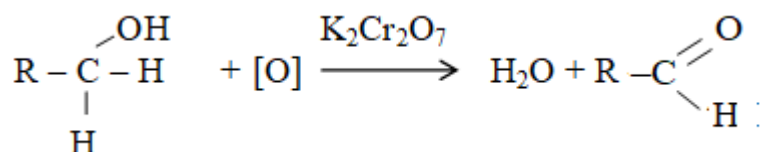
При дії водовіднімаючих засобів, в залежності від умов, спирти можуть утворювати прості ефіри (етери) або ненасичені сполуки:



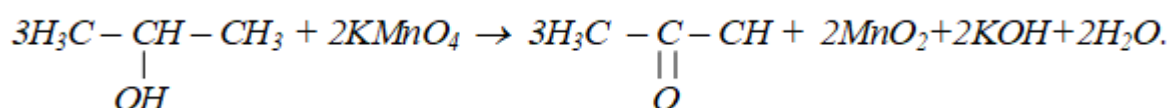
У 1875 р. О.М. Зайцев з'ясував, що при відщеплюванні води від спиртів утворюються найбільш алкільовані заміщені етиленові вуглеводні – **правило-Зайцева**:



Одноатомні спирти окиснюються за кімнатної температури такими окисниками, як KMnO_4 та хромова суміш. Первинні спирти окислюються до альдегідів:



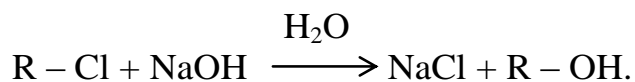
Вторинні спирти при окисленні перетворюються на кетони:



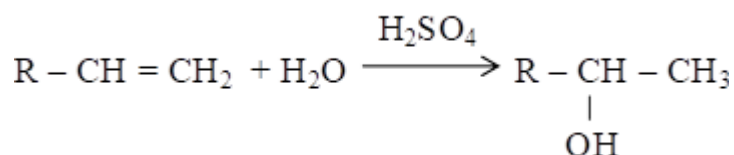
Спирти мають більшу, порівняно з насиченими вуглеводнями, схильність до самозаймання при контакті з сильними окисниками. Полум'я при горінні нижчих спиртів світиться слабо, кіптява не утворюється.

До основних методів одержання спиртів відносять такі:

1. Гідроліз галогеналканів:

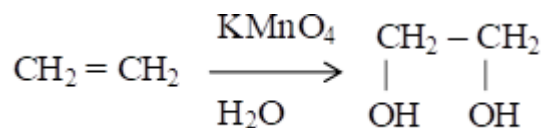


2. Гідратація алкенів:

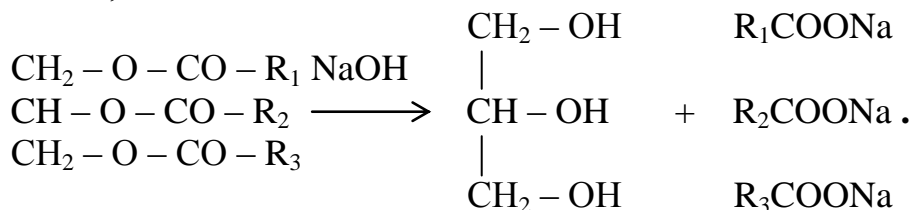


Реакція здійснюється за правилом Марковникова.

3. Гліколі отримують окисненням водним розчином перманганату калію

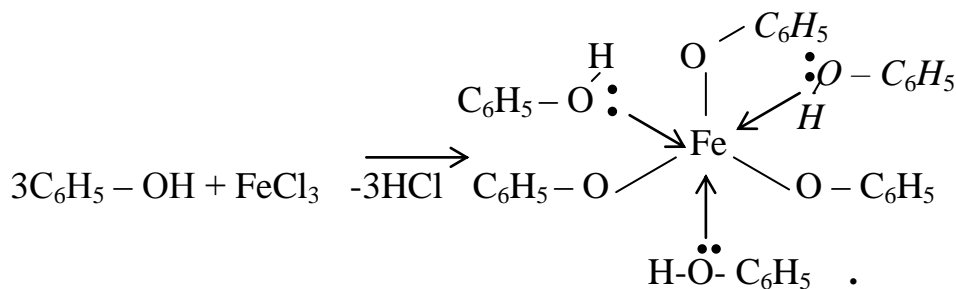


4. Гліцерин добувають омиленням жирів – взаємодією естерів гліцеринів з водним розчином лугу. При цьому утворюється гліцерин і суміш солей жирних кислот, які називаються *милами*:



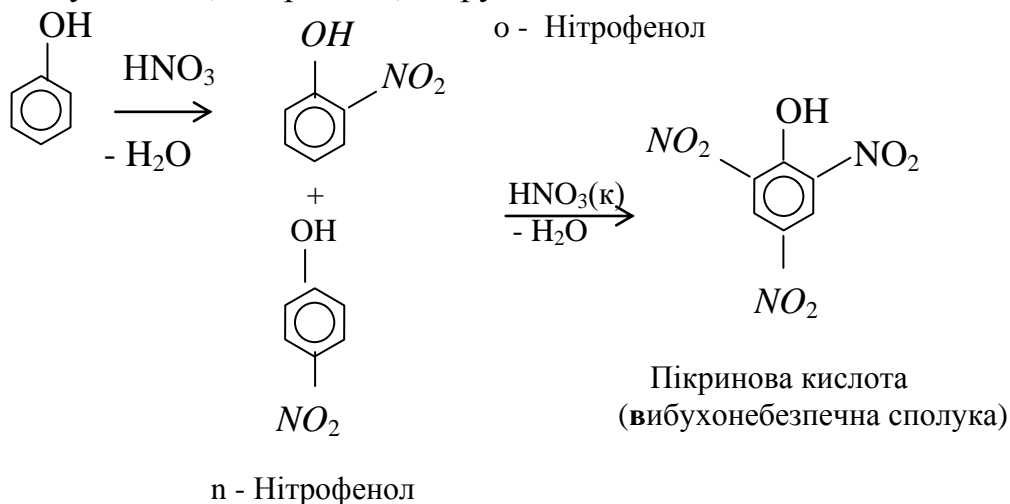
6.3.3 Вастивості фенолів

Феноли мають більш виражені кислотні властивості, ніж дво- та трьох-атомні спирти, тому вони реагують з сіллю – хлоридом заліза (III). Ця реакція є якісною на феноли:



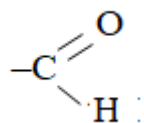
Водний розчин забарвлюється на фіолетово-червоний колір, унаслідок утворення комплексного феноляту заліза.

Для фенолів також характерні реакції електрофільного (S_e) заміщення по бензеновому кільцю, наприклад, нітрування:

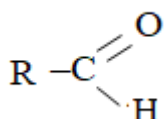


6.3.4 Властивості альдегідів і кетонів

Альдегіди і кетони – це клас органічних сполук, молекули яких містять карбонільну групу $>C=O$ (оксогрупу). Альдегіди мають функціональну групу:

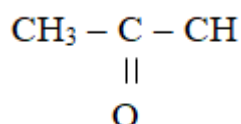


і їх молекули описуються загальною формулою:



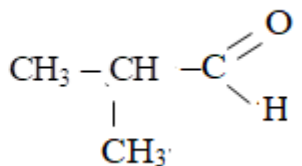
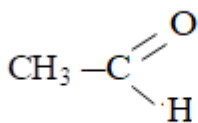
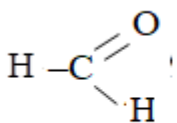
В молекулах альдегідів атом карбону карбонільної групи сполучений з атомом гідрогену і вуглеводневим радикалом.

В кетонах атом карбону карбонільної групи сполучений з двома вуглеводневими радикалами, які можуть бути однаковими або різними. Загальна формула кетонів



Альдегіди і кетони утворюють гомологічні ряди, які можна легко записати, виходячи з загальних формул цих речовин.

За систематичною номенклатурою назви альдегідів утворюються з назв відповідних вуглеводнів, додаючи до них суфікс – *аль*. Головний ланцюг в молекулі альдегіду вибирають так, щоб в нього обов'язково входив атом карбону карбонільної групи, наприклад:



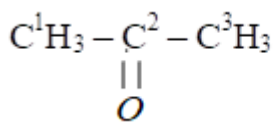
Метаналь

Етаналь

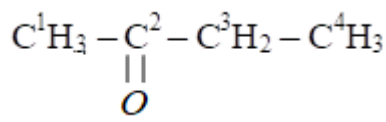
2 – Метилпропаналь

Альдегіди часто називають також за історичними назвами, які походять від назв відповідних карбонових кислот. Наприклад, $HCOH$ – мурашиний альдегід, CH_3CHO – оцтовий альдегід і т.д.

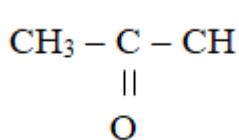
Назву кетонів за систематичною номенклатурою також утворюють з назви відповідного вуглеводню, додаючи до неї суфікс –*он*. У назві зазначають також номер атома вуглецю, сполученого з карбонільним атомом кисню, наприклад:



Пропанон–2

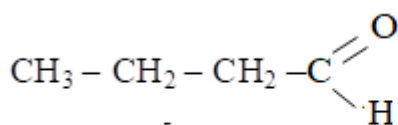


Бутанон–2

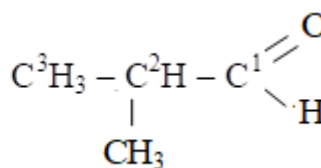


Кетони часто називають також за назвою радикалів, сполучених з карбонільною групою – диметилкетон і т.д. Перший і найважливіший кетон – пропанон, або диметилкетон, має історичну назву **ацетон**.

Ізомерія альдегідів пов'язана з розгалуженням карбонового ланцюга радикала і в гомологічному ряду цих сполук починається з четвертого члена ряду:

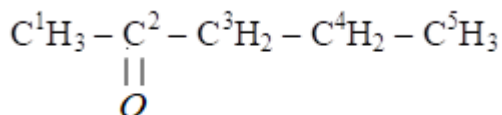


Бутаналь

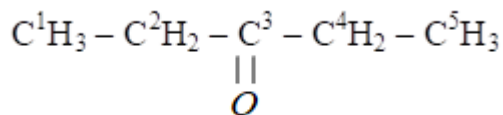


2– Метил-пропаналь

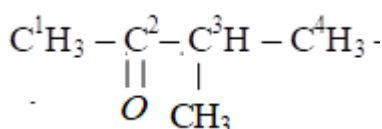
Ізомерія кетонів залежить як від будови алкільних груп-радикалів, так і від положення карбонільної групи в молекулі кетону. Кетон, для якого починається ізомерія, має в своєму складі п'ять атомів вуглецю. Серед ізомерів цього кетону:



Пентанон–2



Пентанон–3



3–Метил–бутанол–2

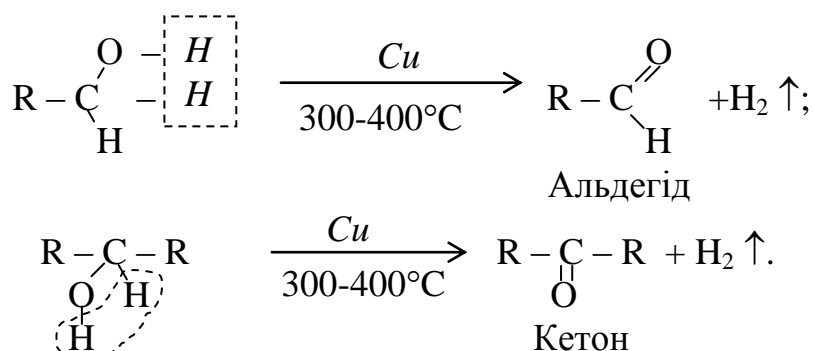
Мурашиний альдегід – газ, наступні гомологи альдегідів – рідини, вищі альдегіди – тверді речовини.

Ацетон і нижчі кетони – рідини, вищі кетони – тверді сполуки. Альдегіди і кетони киплять при значно нижчій температурі, ніж спирти з такою ж кількістю атомів. Це свідчить про те, що альдегіди і кетони, на відміну від спиртів, не є сильно асоційованими речовинами.

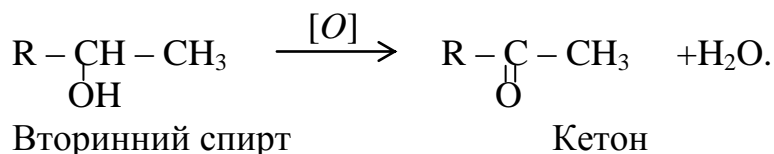
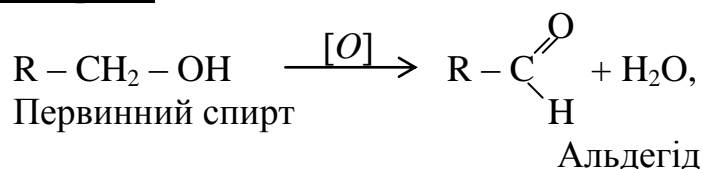
Альдегіди і кетони з невеликою молекулярною масою – дуже леткі речовини, добре розчиняються у воді і мають специфічний запах. Існує декілька методів синтезу альдегідів і кетонів.

Дегідрування спиртів

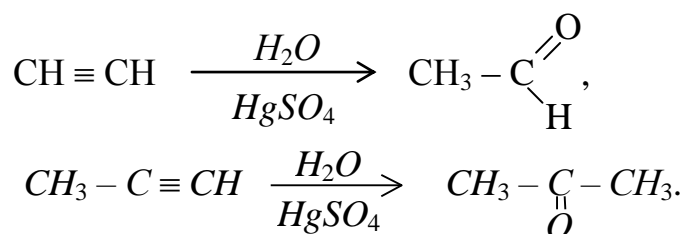
Припропусканні пари спирту над нагрітим каталізатором, наприклад, міддю, від спиртів відщеплюється водень, з первинних спиртів при цьому утворюються альдегіди, з вторинних – кетони.



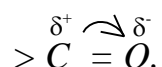
Окиснення спиртів



Гідратацією ацетиленових вуглеводнів (за реакцією Кучерова)

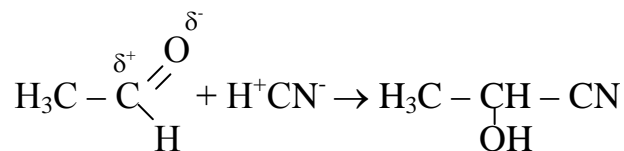


У карбонільній групі $>\text{C}=\text{O}$ між атомом вуглецю і атомом кисню існує подвійний зв'язок, який за фізичною природою подібний до етиленового подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$. Цей зв'язок утворений атомами, які великою мірою відрізняються за електронегативністю. Тому електрони π -зв'язку в карбонільній групі зміщуються до більш електронегативного атома кисню, внаслідок чого електронна густина на ньому збільшується, а на атомі карбону – зменшується:

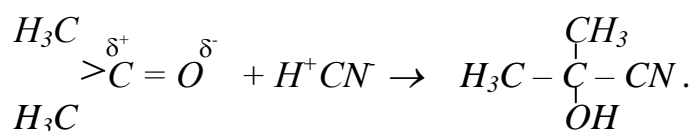


Альдегіди і кетони вступають у численні реакції приєднання до карбонільної групи, в реакції заміщення атомів гідрогену біля α - атомів карбону, в реакції конденсації і полімеризації.

Реакції приєднання альдегідів і кетонів зумовлені наявністю в їх молекулах карбонільної групи, зокрема подвійного зв'язку. Альдегіди і кетони за наявності основних каталізаторів (наприклад, $NaOH$) приєднують синильну кислоту і утворюють оксинітрили (ціангідрини)

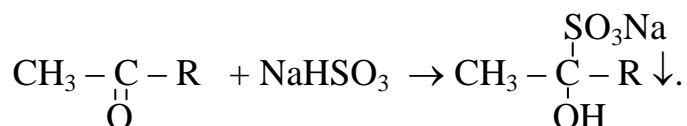
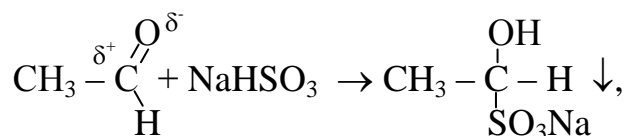


Нітрил- α -оксіпропіонової
кислоти

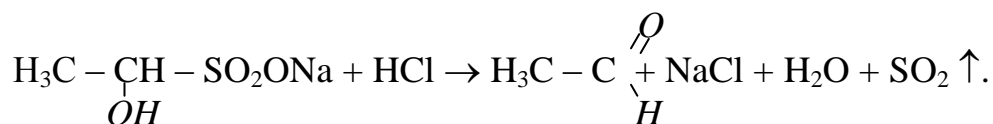


Нітрил- α -оксіізомаєляної
кислоти

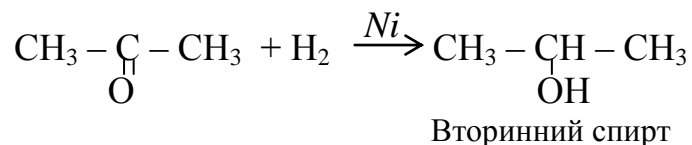
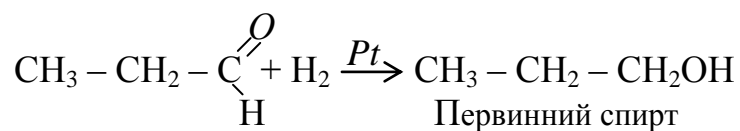
Альдегіди реагують з концентрованим розчином гідросульфїту натрію і утворюють кристалічні гідросульфїтні сполуки, в нерозчинні у воді.



Реакція з гідросульфїтом натрію є якісною на карбонільну групу, використовується також для очистки та виділення альдегідів і кетонів з суміші з іншими речовинами. Гідросульфїтні похідні легко розкладаються кислотами і утворюють при цьому ті самі карбонільні сполуки:

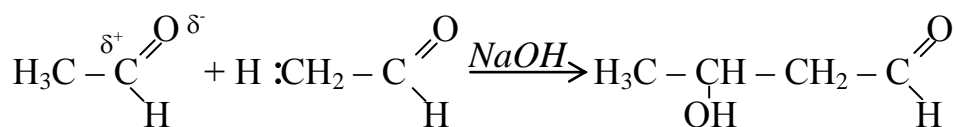


За наявності нікелевих або платинових каталізаторів альдегіди і кетони приєднують водень і відновлюються до спиртів: альдегіди – до первинних спиртів, кетони – до вторинних спиртів:



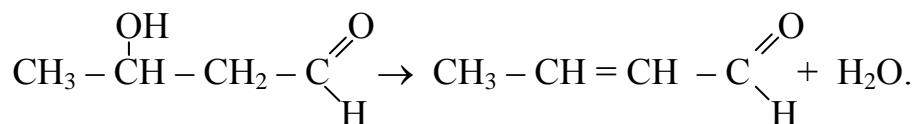
У зв'язку з наявністю в молекулах карбонільних сполук рухливих α -атомів гідрогену, альдегіди і кетони можуть сполучатися між собою, утворюючи при цьому нові карбон-карбонів зв'язки. Такого типу реакції сполучення називають "**реакціями конденсації**".

Конденсацію двох молекул альдегідів або кетонів, внаслідок якої утворюються альдегідо- або кетон-спирти, називають "альдольною конденсацією":



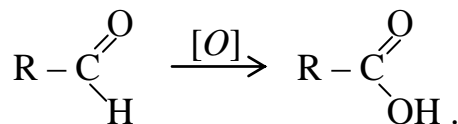
Альдоль, 3-оксибутаналь

При відщепленні молекули води від гідроксибутаналю утворюється альдегід, який має подвійний зв'язок і назву "кротоновий альдегід".



Кротоновий альдегід

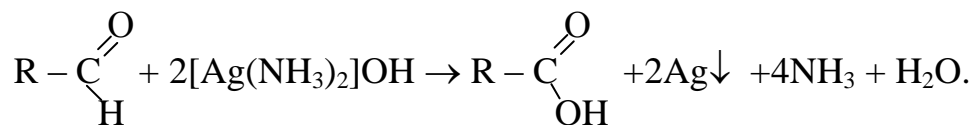
Альдегіди легко окислюються і перетворюються на відповідні карбонові кислоти. У процесі реакції зберігається кількість атомів карбону і структура ланцюга, а альдегідна група перетворюється на карбоксильну:



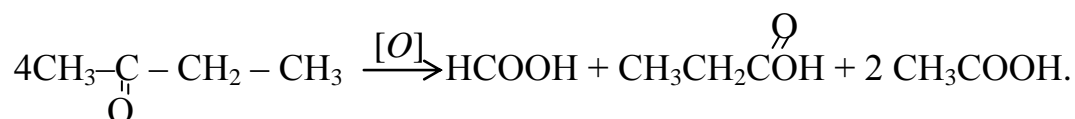
Окисниками можуть бути кисень повітря, а також KMnO_4 , $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$, сполуки міді (II) та інші.

М'яким окисником альдегідів є аміачний розчин гідроксиду аргентума. При слабкому нагріванні альдегіди окислюються до карбонових кислот, а срібло відновлюється до металічного і осідає на поверхні скляного посуду у вигляді красивого срібного дзеркала. Тому ця реакція називається "реакцією

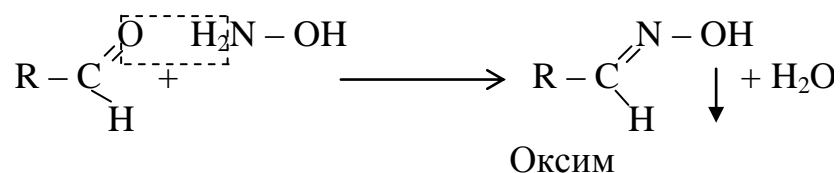
срібного дзеркала”. Ця реакція є якісною на альдегіди, а також використовується у промисловості для сріблення дзеркал:



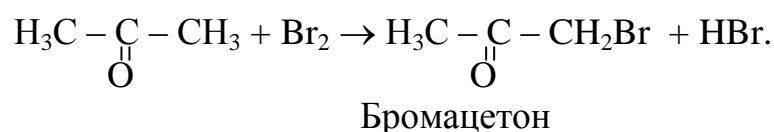
Кетони не дають реакції срібного дзеркала, оскільки важко окислюються. Окислення кетонів відбувається в жорстких умовах при тривалому нагріванні з утворенням суміші кислот:



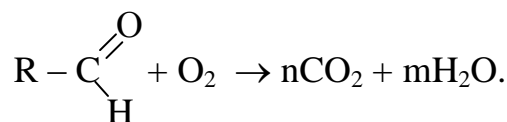
Велике значення мають реакції взаємодії карбонільних сполук з такими похідними аміаку, як гідроксиламін, гідразин, тощо. Внаслідок цих реакцій утворюються, як правило, кристалічні речовини з характерним для кожної карбонільної сполуки температурами топлення. З гідроксиламіном утворюються речовини, які мають назву “оксими”.



Карбонільна група, як уже зазначалося, сприяє підвищенню активності α - водневих атомів. Так, альдегіди і кетони енергійно реагують з галогенами і утворюють α - галогенозаміщені сполуки. Реакції каталізуються лугами:



Реакції **горіння** альдегідів і кетонів відбуваються до утворення діокси-ду вуглецю (II) і води:



Окремі представники.

Формальдегід – отруйний газ ($T_{\text{кип}} = 21^\circ\text{C}$) з різким специфічним запахом, який подразнює слизові оболонки очей і дихальних шляхів. Добре розчиняється у воді; 40%-й водний розчин формальдегіду у воді відомий під назвою “формаліну”. При слабкому нагріванні і випаровуванні формаліну з амі-

аком утворюється уротропін. З уротропіну виготовляють вибухові речовини, наприклад гексоген. Спресований уротропін використовують як тверде паливо під назвою “сухий спирт”.

Акролеїн ($CH_2 = CHCHO$) $T_{кип.} = 52,7^\circ C$. Сильно подразнює слизові оболонки очей і дихальних шляхів. Має $T_{всп.} = 29^\circ C$. Застосовують для синтезу акрилонітрилу, глицерину, піридину тощо.

Оцтовий альдегід – використовують перш за все у виробництві оцтової кислоти, етилового спирту, його застосовують при виготовленні синтетичних смол і пластмас.

Ацетон – у великих кількостях використовують як розчинник при виробництві лаків, фарб, бездимного пороху. Ацетон є також вихідним продуктом для синтезу ряду органічних сполук, наприклад, органічного скла.

6.3.5 Вуглеводи. Особливості горіння целюлози

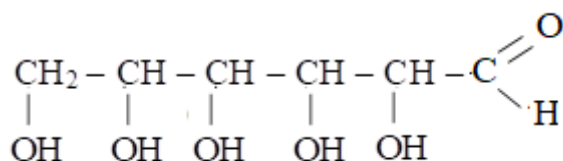
Органічні речовини, які відносять до класу вуглеводів, широко розповсюджені в живій природі. Представниками вуглеводів є виноградний цукор (глюкоза), фруктовий цукор (фруктоза), буряковий і тростинний цукор (сахароза), крохмаль, целюлоза та ряд інших. У результаті процесу фотосинтезу рослинами щорічно на нашій планеті синтезується велика маса вуглеводів, яка оцінюється вмістом карбону, що становить $4 \cdot 10^{10}$ т. Близько 80% сухої речовини рослин припадає на вуглеводи. В зерні, картоплі, овочах, плодах вуглеводи є резервною поживною речовиною.

Поряд з білками, нуклеїновими кислотами і ліпідами вуглеводи є необхідною складовою частиною організму людини і тварин, де вони виконують важливі біологічні функції.

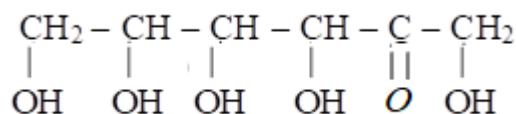
Назву «вуглеводи» запропонував у 1844р. К.Шмідт на тій основі, що ці речовини за складом можна формально розглядати як сполуки вуглецю з водою, наприклад, $C_6H_{12}O_6$, або $6C \cdot 6H_2O$. Тепер добре відомо, що вуглеводи – це не гідрати вуглецю, але стара назва залишилась. Крім того, існують вуглеводи з іншим співвідношенням C , H і O .

Вуглеводи поділяють на дві великі групи: прості вуглеводи або моносахариди (монози), і складні вуглеводи або полісахариди (поліози).

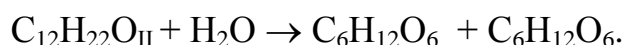
Хімічний склад моносахаридів описується загальною формулою $C_nH_{2n}O_n$. Молекули моносахаридів містять від 4 до 10 атомів вуглецю, проте найбільше значення мають моносахариди з 5 і 6 атомами вуглецю, тобто пентози $C_5H_{10}O_5$ і гексози $C_6H_{12}O_6$, а з гексоз – **глюкоза** (вигаданий цукор) і **фруктоза** (фруктовий цукор). Структурна формула глюкози виведена на основі її хімічних властивостей і має вигляд:



Аналогічно була встановлена хімічна формула фруктози. Вона має будову п'ятиатомного кетон-спирту:



Дисахаридами називають складні сахариди, молекули яких під час гідролізу утворюють дві молекули моносахаридів. Хімічний склад дисахаридів, молекули яких складаються із залишків гексоз, можна подати загальною формулою: $C_{12}H_{22}O_{11}$:



Дисахарид

Моносахариди

Найбільш поширеним вуглеводом є **целюлоза**. Целюлоза (від лат. Cellula – клітина) або клітковина, є головною складовою частиною оболонки клітки рослин. Волокна бавовника (очищена вата) і фільтрувальний папір – це зразки майже чистої целюлози. Середня молекулярна маса целюлози різного походження становить від 100 000 до 1 000 000 і більше. Молекули целюлози містять від 600 до 6 000 залишків глюкози:

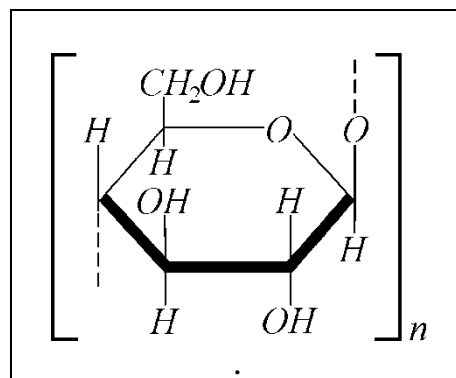
Целюлоза є складовою частиною стінок клітин рослин. Вона надає тканинам рослин механічної міцності, еластичності і утворює немовби їхній скелет. У рослинах целюлоза утворюється в результаті складних біохімічних перетворень, які починаються з фотосинтезу найпростіших вуглеводнів. Тому в природі целюлоза зустрічається не в чистому вигляді. Нитки бавовника містять 92-95% целюлози, у різних видах

деревини вміст целюлози коливається від 40 до 60%. Чиста целюлоза являє собою білу аморфну на вигляд речовину без запаху і смаку.

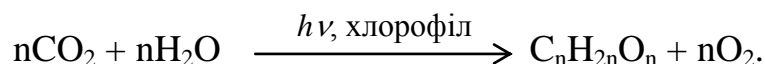
Целюлоза не розчиняється у воді, спирті, ацетоні та інших органічних розчинниках, але добре розчиняється в концентрованому розчині хлориду цинку і аміачному розчині гідроксиду купруму. Розчин целюлози в цьому розчині використовують для добування мідно-аміачного шовку. З целюлози виготовляють віскозу, целофан, целулоїд, ацетатний шовк, негорючу рентгенівську кіноплівку, лаки тощо.

Поняття про фотосинтез.

Фотосинтез – це процес синтезу в зелених частинах рослин вуглеводів, а також білків і жирів з вуглекислого газу і води за рахунок енергії сонячного світла і з участю зеленого пігменту рослин-хлорофілу.



Утворення вуглеводів з CO_2 і води в процесі фотосинтезу можна зобразити загальною схемою:

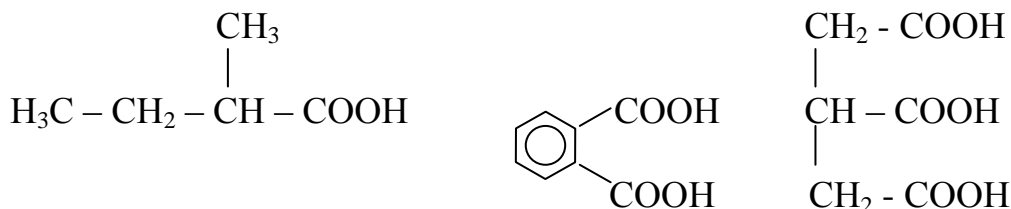


Фотосинтез має надзвичайно велике значення в житті нашої планети, оскільки завдяки йому атмосфера збагачується киснем, а з атмосфери одночасно видаляється надлишковий вуглекислий газ. Крім того, зелені рослини щорічно в процесі фотосинтезу утворюють 100 млрд. тон біомаси, 2 млрд. тон якої використовується для харчування людей і тварин.

Основною складовою частиною деревини є целюлоза. Завдяки широкому застосуванню деревини як будівельного матеріалу, велике значення має її здатність до горіння. Під дією зовнішнього тепла в деревині відбувається піроліз. При 200-280 °С целюлоза в результаті дегідратації перетворюється на вугілля і суміш газів, що не здатні до горіння ($CO + CO_2 + H_2O$). При 280-340 °С целюлоза перетворюється на смолу, яка виділяє велику кількість палих газів ($CH_4 + CO$). Для основних порід деревини температура займання деревини складає 250-260 °С. Після запалення верхній шар деревини нагрівається до 290-300 °С, забезпечуючи великий вихід газоподібних палих продуктів піролізу і велику висоту полум'я. Верхній шар продовжує нагріватися до 500-700 °С і в результаті процесів розкладання перетворюється на деревне вугілля. Це деревне вугілля екранує поверхню від виходу палих газів, але сама не займається від нестачі кисню (який повністю витрачається в зоні полум'я). Запалення шару деревини настає, коли факел полум'я зменшується і до поверхні починає доходити кисень повітря. Коли вся деревина перетвориться на деревне вугілля, далі горить тільки саме вугілля.

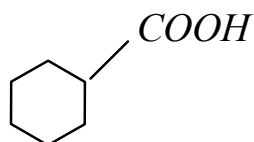
6.3.6 Властивості карбонових кислот та їх похідних

Карбонові кислоти – це похідні вуглеводнів, що містять одну або декілька карбоксильних груп, сполучених з алкільною або арильною групою. За кількістю карбоксильних груп розрізняють моно-, ди-, три та полікарбонові кислоти (одноосновні, двоосновні й т.д.).

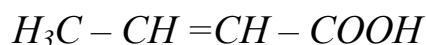


За будовою вуглецевого радикала розрізняють:

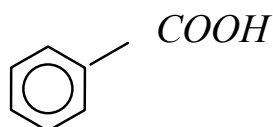
насичені



ненасичені

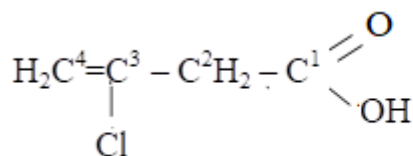


ароматичні

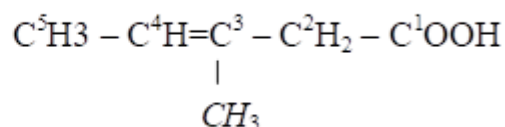


та інші.

За систематичною номенклатурою назви аліфатичних карбонових кислот утворюють від назви відповідного алкану додаванням закінчення **-ова кислота**. Кількість карбоксильних груп позначається суфіксами ди- три-, тетра-, наприклад: $\text{HOOC} - \text{COOH}$ –етандіонова (щавлева) кислота. Нумерацію вуглеводних атомів починають з вуглецю карбоксильної групи, наприклад:

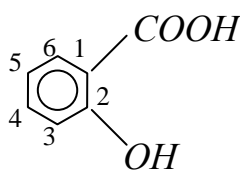
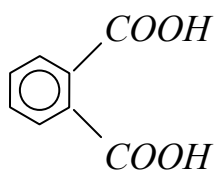


3 –Хлор – бутен –3 –ова кислота
лота



3 –Метил-пентен –3-ова кислота

У випадку ароматичних або циклічних карбонових кислот нумерацію вуглецевих атомів починають з вуглецю, що сполучений з карбоксильною групою, а до кореневої назви додають закінчення – **карбонова кислота**:

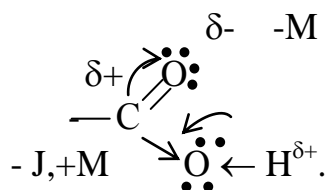


Бензен – 1,2 –дикарбонова (фталева кислота) 2 – Гідроксибензенкарбонова кислота (саліцилова)

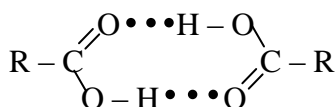
Значна кількість карбонових кислот зберігає тривіальні назви, наприклад: C_1 – мурашина ($\text{H} - \text{COOH}$), C_2 – оцтова ($\text{CH}_3 - \text{COOH}$), C_4 – масляна ($\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$), C_{12} – лауринова ($\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{COOH}$), C_{16} – пальмітинова ($\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COOH}$), C_{18} – стеаринова ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{COOH}$).

Карбоксильна група містить водночас карбонільну та гідроксильну групи, що мають взаємний вплив одна на одну. Подвійний зв'язок карбонільної групи, як у випадку альдегідів і кетонів, сильно поляризований, і на атомі карбону виникає частковий позитивний заряд, який водночас компенсується

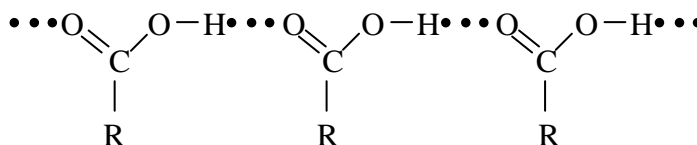
зміщенням до нього електронної густини від атома кисню гідроксильної групи (+M – ефект). Полярність зв'язку $O \rightarrow H$ при цьому збільшується й водень легко вилучається у вигляді протону H^+ . Через це карбонові кислоти, на відміну від спиртів, здатні дисоціювати у водних розчинах:



Полярність зв'язку $O - H$ карбоксильної групи більша за полярність аналогічного зв'язку спиртової групи, унаслідок чого кислоти утворюють більш міцні міжмолекулярні водневі зв'язки за рахунок карбонільного кисню однієї молекули та гідроксильного водню іншої молекули. Така асоціація може бути як циклічною, так і лінійною:



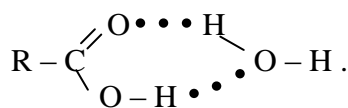
Циклічна асоціація



Лінійна

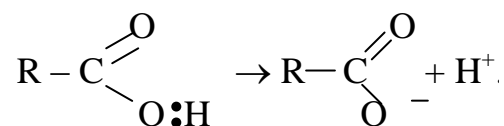
Міжмолекулярні водневі зв'язки, що виникають між молекулами карбонових кислот, є настільки міцними, що навіть у газоподібному стані значна кількість цих молекул існує у вигляді димерів. Через це карбонові кислоти менш леткі, ніж відповідні спирти, і це зумовлює їх високу температуру кипіння.

Карбонові кислоти здатні утворювати межмолекулярні водневі зв'язки з водою, що зумовлює їх розчинність у воді:



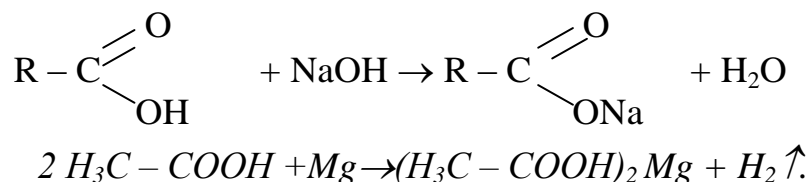
Більшість реакцій карбонових кислот зв'язана з перетворенням карбоксильної групи. Відбувається атака нуклеофільних реагентів по вуглецевому атому карбонільної групи з наступним розривом зв'язку $C - O$, що приведе до утворення: естерів, галогенангідридів, амідів або до процесу відновлення.

Окрім того, відбуваються реакції, які супроводжуються розривом $O - H$ зв'язку (кислотна дисоціація):

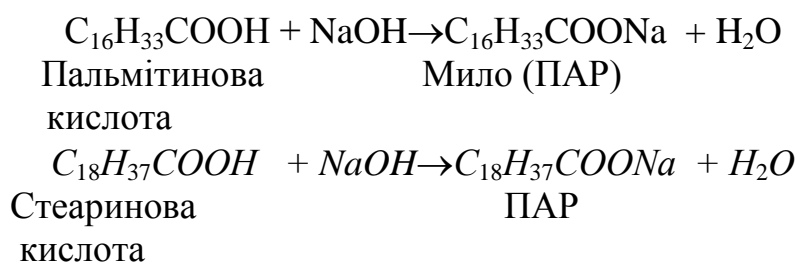


Карбонові кислоти виявляють більші кислотні властивості, ніж спирти.

Вони взаємодіють з лугами, солями вугільної кислоти та активними металами із солеутворенням:



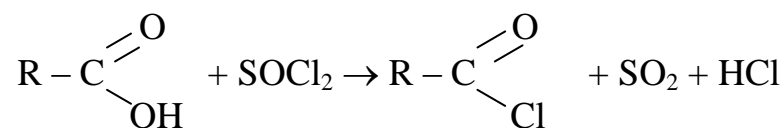
Солі карбонових кислот мають іонну будову й нететкі. Солі вищих карбонових кислот, таких, як пальмітинова, стеаринова, мають поверхнево-активні властивості, їх називають милами.



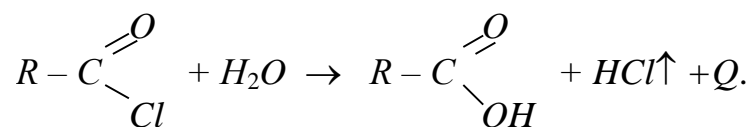
Карбонові кислоти здатні горіти, але, порівняно з вуглеводнями, спиртами, альдегідами та кетонами, мають більш низькі теплоти згорання.

Найбільш важливі похідні карбонових кислот – це ангідриди, галогенангідриди, естери та амід.

Галогенангідриди добувають заміщенням гідроксильної групи карбонової кислоти на галоген. Найбільш уживаними є хлорангідриди. Для їх добування використовують тіонілхлорид SOCl_2 , трихлористий фосфор PCl_3 або п'ятихлористий фосфор PCl_5

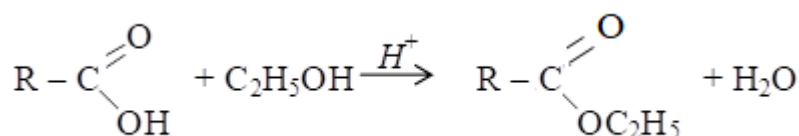


Галогенангідриди карбонових кислот – це дуже реакційноздатні сполуки. Вони взаємодіють з водою з виділенням великої кількості тепла, тому гасити їх водою небезпечно:



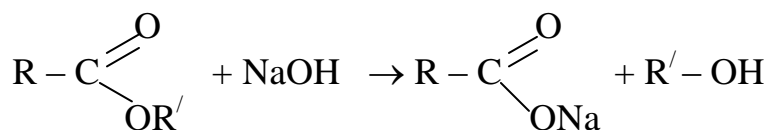
Окрім цього, хлорангідриди широко використовують у практиці органічного синтезу.

Естери карбонових кислот добувають або із хлорангідридів, або при взаємодії карбонових кислот зі спиртами – *реакція естерифікації*. Ця реакція оборотна й по досягненні рівноваги в реакційній суміші містяться як реагенти, так і продукти:



Естер

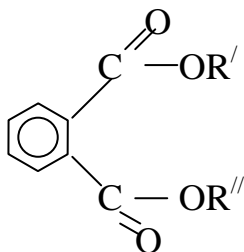
Естери можна гідролізувати в кислому або лужному середовищі. Лужний гідроліз ще називають “омиленням естерів”, і він має дуже широке практичне застосування: добування солей вищих карбонових кислот (мил), гліцерину та інших спиртів:



Мила Спирт

Естери досить поширені в природі. Вони входять до складу ефірних олій рослин, жирів, восків. Приємні запахи багатьох квітів та овочів зумовлені наявністю в них сумішей різних естерів.

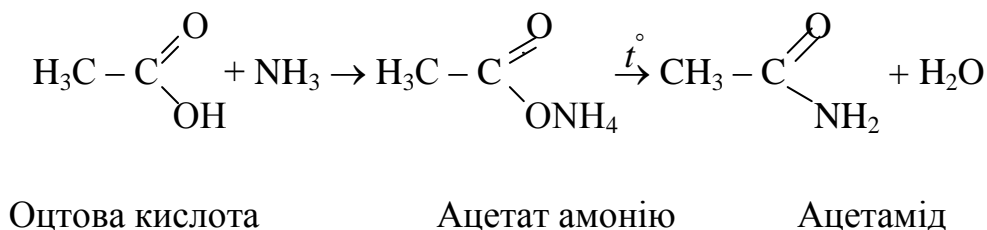
Деякі естери, наприклад, етилацетат та ізоамілацетат використовують як розчинники фарб, синтетичних смол. Естери фталевої кислоти



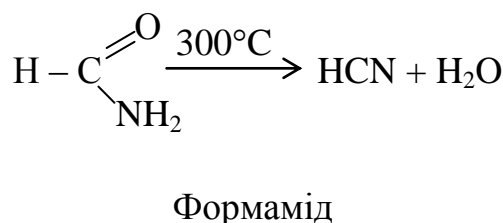
використовують як пластифікатори синтетичних полімерів і т.д.

Аміди карбонових кислот – це сполуки, в яких гідроксильна група карбоксилу замінена на аміногрупу, яка у складі цих речовин називається *амід-*

ною. Амідні карбонових кислот добувають взаємодією карбонових кислот з амоніаком.

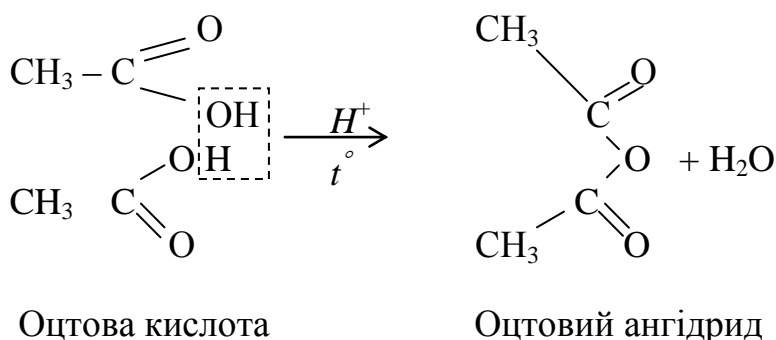


Найбільш широко використовуються: формамід – як розчинник і для добування синильної кислоти:



та *N,N* – диметилформамід (ДМФА) – як розчинник і для добування синтетичних волокон.

Ангідриди карбонових кислот можна розглядати як продукти міжмолекулярного відщеплення води від двох молекул кислоти:



Оцтовий ангідрид має найбільше практичне значення.

Найважливіші представники карбонових кислот та їх застосування.

Мурашина (метанова) кислота – HCOOH . Використовують при фарбуванні тканини, у виробництві паперу, обробці шкіри.

Оцтова (етанова) кислота – CH_3COOH . Має велике значення в обміні речовин. Є цінною речовиною у виробництві оцтового ангідриду, монохлороцтової кислоти, ліків (аспірин, фенацетин) та багатьох барвників. Водний розчин її (оцет) широко застосовується в харчовій промисловості.

Адипінова (гександіова) кислота – $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$. 90% її використовуються для виробництва поліамідів, наприклад, найлону.

Метакрилова (2-метилпропенова) кислота – $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$. Використовують її у виробництві карбоксилатних каучуків, йонообмінних смол, поліакрилових клеїв, органічного скла та інш.

Вищі монокарбонові кислоти. Пальмітинова $C_{15}H_{31}COOH$ і стеаринова $C_{17}H_{35}COOH$ кислоти. У вигляді складних ефірів з гліцерином вони входять до складу більшості жирів. Солі вищих карбонових кислот називають милами. Натрієві і калієві мила добре розчинні у воді. Суміш пальмітинової і стеаринової кислот називають **стеарином** і використовують для різних потреб, наприклад, для виготовлення свічок.

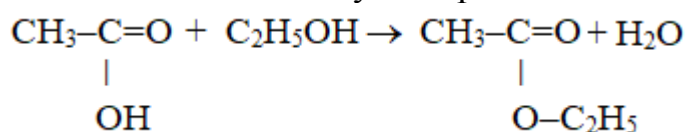
Приклади розв'язання типових задач за темою 6.3

Задача 1.

Яку кількість етилацетату можна добути з 23 г етанолу і 12 г оцтової кислоти?

Розв'язання:

1. Етилацетат можна добути за реакцією:



2. Для визначення, яка з реагуючих речовин в надлишку, розрахуємо кількість реагентів:

$$n(\text{етанолу}) = m/M = 23/46 = 0.5 \text{ моль}; \quad n(\text{кислоти}) = m/M = 12/60 = 0,2 \text{ моль}.$$

Етанол знаходиться в надлишку. Розрахунки робимо за оцтовою кислотою.

3. З рівняння реакції бачимо, що з 1 моля кислоти утворюється 1 моль ефіру. Кислоти маємо 0,2 моль, тобто ефіру утвориться теж 0,2 моль.

$$m(\text{ефіру}) = n(\text{ефіру}) \times M(\text{ефіру}) = 0,2 \times 88 = 17,6 \text{ г}.$$

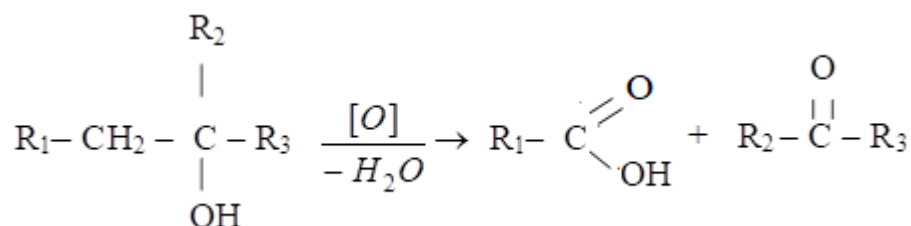
Відповідь: маса ефіру становить 17,6 г.

Задача 2.

В чому полягає особливість окиснення третинних спиртів?

Розв'язання:

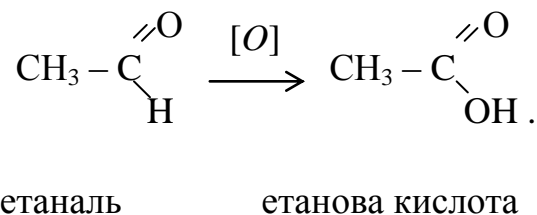
Первинні та вторинні спирти окиснюються без руйнування вулицевого ланцюга, при цьому утворюються відповідно альдегіди та кетони. Третинні спирти окиснюються значно важче з руйнуванням вулицевого ланцюга і утворенням суміші кислоти і кетону:



Задача 3.

Яка маса і якої кислоти утвориться при окисненні 10 г етаналю?

Розв'язання:



Розрахуємо кількість молей етаналю:

$$n(\text{етаналю}) = \frac{m(\text{етаналю})}{M(\text{етаналю})} = \frac{10}{44} = 0,227 \text{ моль}$$

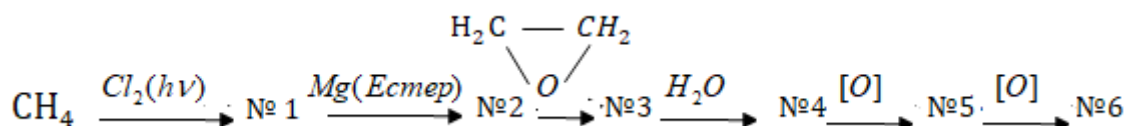
Кількість етанової кислоти така ж сама як і кількість етаналю ($n(\text{етанової кислоти}) = n(\text{етаналю})$). Розрахуємо масу кислоти:

$$m(\text{етанової кислоти}) = n(\text{етанової кислоти}) \cdot M(\text{етанової кислоти}) = 0,227 \cdot 60 = 13,62 \text{ г.}$$

Відповідь: маса етанової кислот становить 13,62 г.

Задача 4.

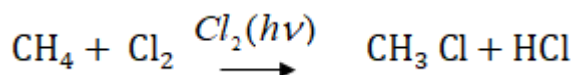
Проведіть ланцюг хімічних перетворень. Замініть номери сполук, які утворюються, їх структурними формулами у схемі перетворень. Назвіть одержані сполуки.



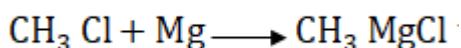
Розв'язання:

Записуємо хімічні реакції ланцюга хімічних перетворень:

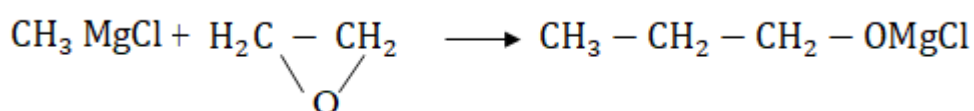
1. хлорометан, метилхлорид
- 2.



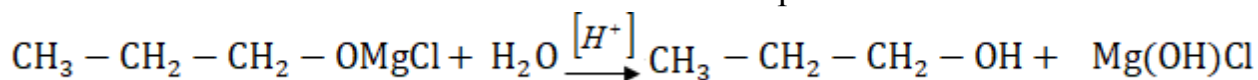
2. метилмагнійхлорид



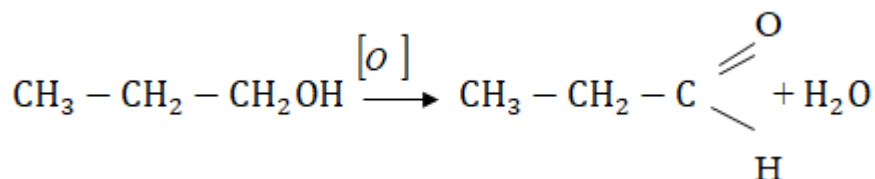
3. Оксид етилену Пропілоксимагній хлорид



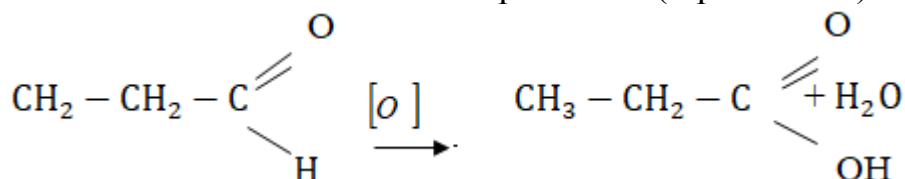
4. 1-Пропанол



5. Пропаналь

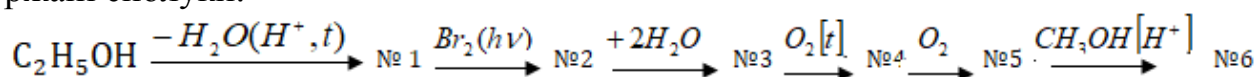


6. Пропанова (пропіонова) кислота



Задача 5.

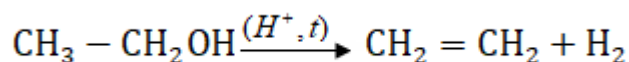
Проведіть ланцюг хімічних перетворень. Замініть номери сполук, які утворюються, їх структурними формулами у схемі перетворень. Назвіть одержані сполуки.



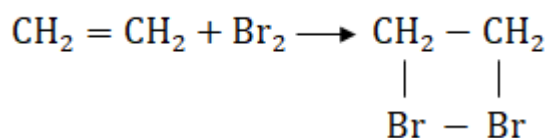
Розв'язання:

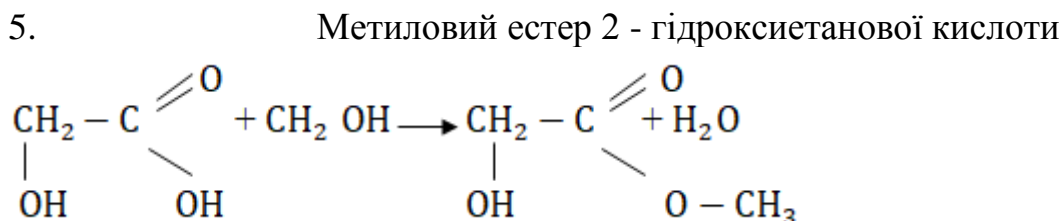
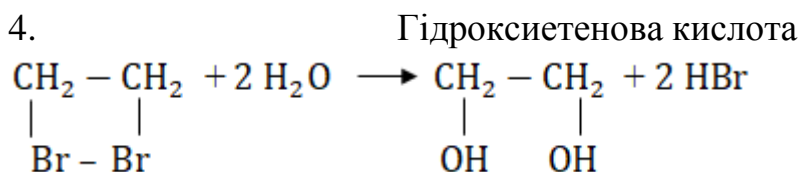
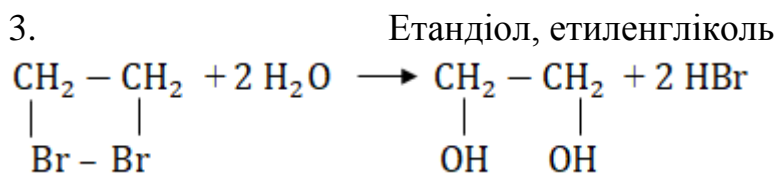
Записуємо хімічні реакції ланцюга хімічних перетворень.

1. Етен



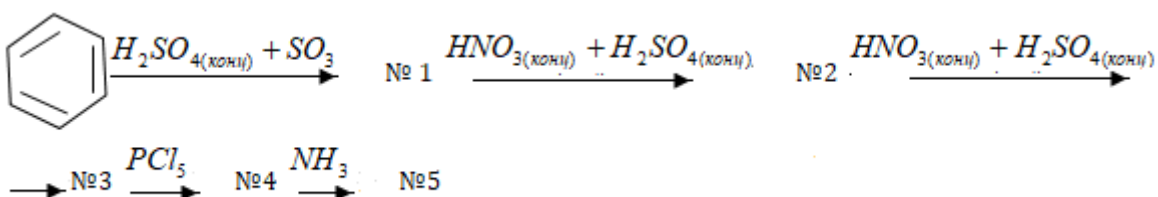
2. 1,2 – Дибромометан





Задача 6.

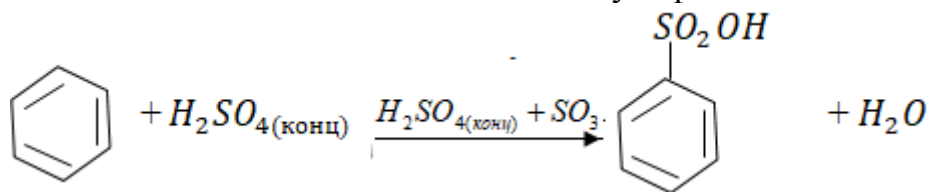
Наведіть ланцюг хімічних перетворень. Замініть номери сполук, які утворюються, їх структурними формулами у схемі перетворень. Назвіть одержані сполуки.



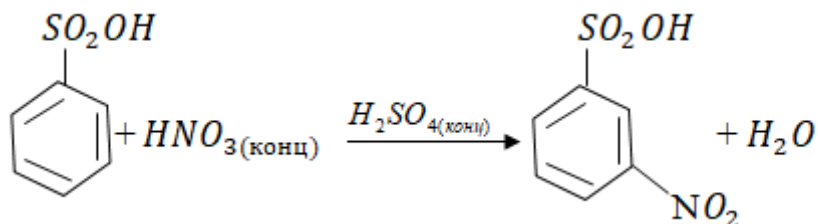
Розв'язання:

Запишемо хімічні реакції ланцюга хімічних перетворень.

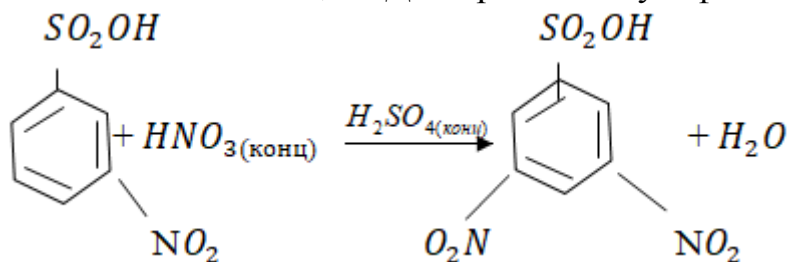
1. Бензен Бензенсульфонова кислота



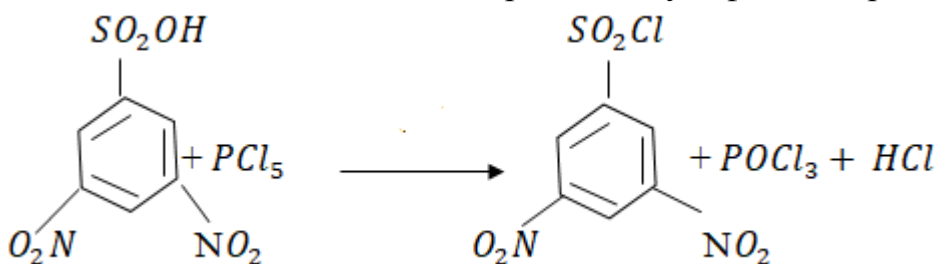
3. м - Нітробензенсульфонова кислота



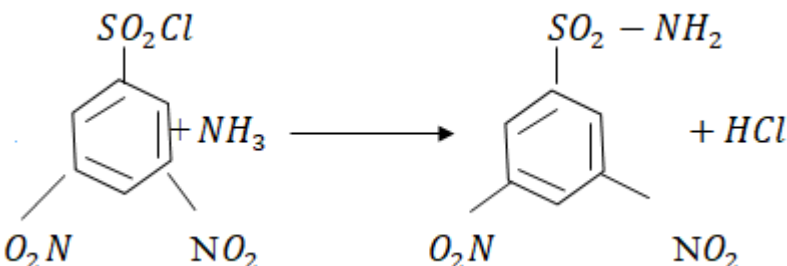
3. 3,5 – Динітробензенсульфонова кислота



4. 3,5 – Динітробензенсульфонілхлорид



5. 3,5 – Динітробензенсульфонамід



Задача 7.

Що таке бродіння сахарів? Чим воно викликається?

Розв'язання;

Бродінням спиртів називають розщеплення молекул сахарів з виділенням вуглекислоти. Бродіння відбувається під впливом ферментів (ензимів). Ферменти – це біологічні каталізатори, які виробляються організмами. Відомо багато типів бродіння. Найбільш відомим є спиртове бродіння. Процес бродіння – багатостадійний складний процес, кінцевими продуктами якого є етанол і вуглекислий газ:



Крім спиртового бродіння відомо багато інших типів бродіння: лимоникисле, олійнокисле, ацетонобутанолове.

Задача 8.

Які продукти утворюються під час хлорування карбонових кислот?

Розв'язання:

Під час хлорування карбонових кислот утворюються хлорпохідні карбонових кислот. Галогенування йде по вуглеводневому радикалу:



Завдання для самоконтролю за темою 6.3

Питання:

1. Які функціональні групи відповідають: а) спиртам, б) кетонам, в) карбоновим кислотам?
2. Размістити феноли, одноатомні, багатоатомні спирти та карбонові кислоти в порядку зростання кислотних властивостей.
3. Що таке прості та складні ефіри? Як називаються реакції їх одержання?
4. Що таке омилення ефірів?
5. Що таке жири? Які жири здатні до самозаймання?
6. Яка різниця між реакціями окиснення альдегідів і кетонів?
7. Яка різниця між реакціями окиснення первинних та вторинних спиртів?
8. Яку загальну формулу мають вуглеводи? Які функціональні групи вони можуть містити?
9. Як відбувається реакція горіння целюлози?
10. Що таке фотосинтез?
11. Що таке мила? Де вони застосовуються?

Задачі:

1. Які речовини утворюються під час спалювання органічних сполук? Які органічні сполуки нездатні до горіння?
2. Яку масу пропілату натрію можна добути під час взаємодії пропанолу масою 15 г з натрієм масою 9,2 г?
3. Під час взаємодії розчину фенолу у бензолі масою 200 г з надлишком бромної води добули бромпохідну сполуку масою 66,2 г. Визначте масову частку фенолу у розчині.
4. Напишіть структурні формули спиртів складу $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ та назвіть їх.
5. Напишіть структурні формули таких речовин:
 - а) 2,3 - диметил- бутаналь;
 - б) 2,3 - диметилгептанова кислота;
 - в) 2 - метил-3 етилпентанол-1;
 - г) пентанон-3.До якого з класів органічних сполук відноситься кожна речовина.
6. Для наведених органічних сполук записати структурні формули, вказати які типи гібридизації мають атоми карбону. Для кожної речовини вказати до якого класу органічних сполук вона відноситься та записати максимально можливу кількість реакцій, які характеризують їх хімічні властивості:
 - а) пропантріол –1,2,3;
 - б) етандіол –1,2;
 - в) 2–метилбутаналь;
 - г) пропанол –1.

7. Під час взаємодії етанолу масою 13,8 г з оксидом міді (II) масою 28 г добули альдегід, маса якого становила 9,24 г. Визначте вихід продукту реакції.

8. У трьох пробірках без написів знаходяться такі речовини: етанол, мурашина кислота, оцтова кислота. За допомогою яких хімічних методів можна розрізнити ці речовини?

9. Яку масу оцтової кислоти можна здобути з 20 г карбіду кальцію?

10. На нейтралізацію 200 г розчину оцтової кислоти у воді витратили 40 г розчину з масовою часткою гідроксиду натрію 10 %. Визначте масову частку кислоти в розчині.

11. Яку масу етилацетату можна добути у реакції етерифікації етанолу масою 1,61 г і оцтової кислоти масою 1,80 г, якщо вихід продуктів реакції дорівнює 75 %?

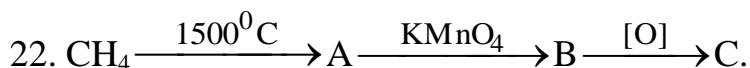
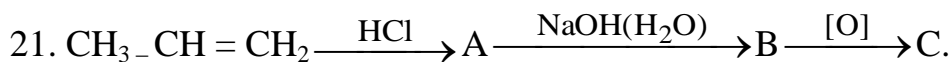
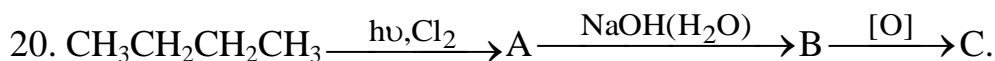
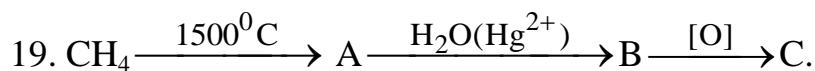
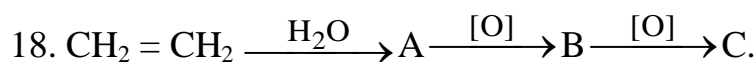
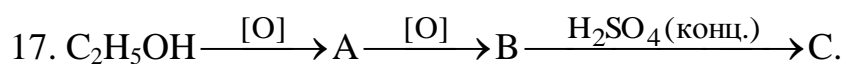
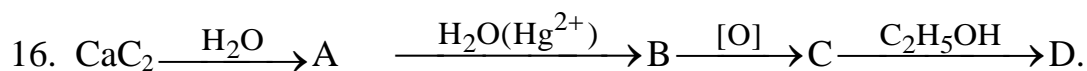
12. Під час нагрівання метанолу масою 2,4 г і оцтової кислоти масою 3,6 г добули метилацетат масою 3,7 г. Визначте вихід ефіру.

13. Який об'єм вуглекислого газу (н.у.) виділиться під час спиртового бродіння глюкози масою 270 г?

14. Який об'єм повітря (н.у.) потрібний для повного окислення глюкози масою 45 г?

15. За світловий день листок буряку площею 1 дм² може поглинути 44,8 мл вуглекислого газу (н.у.). Яка маса сахарози утвориться при цьому в результаті фотосинтезу?

16-22. Записати рівняння реакцій за допомогою яких можна здійснити наведені перетворення. Дати назви отриманим сполукам:



Тема 6.4 Азотовмісна елементоорганічні сполуки

6.4.1 Нітросполуки. Їх властивості та застосування

Сполуки, що містять азот, займають особливе місце тому, що вони беруть участь у побудові біополімерів – білків та нуклеїнових кислот, без яких неможливе існування живої матерії.

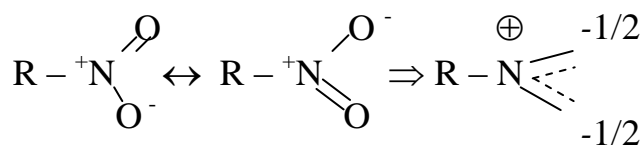
Нітросполуки – це сполуки, що містять у своєму складі, одну або кілька нітрогруп NO_2 .

Нітросполуки можна класифікувати залежно від гібридизації атома вуглецю, з яким сполучена нітрогрупа.

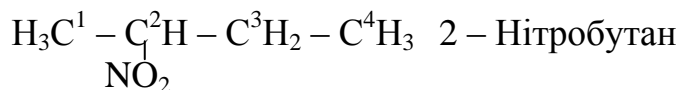
Нітроалкани, в свою чергу, поділяють на первинні $R - CH_2 - NO_2$,



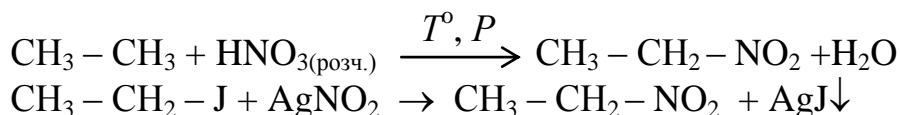
Атом азоту в нітрогрупі знаходиться в стані sp^2 – гібридизації. Нітрогрупу можна уявити як резонансні гібриди:



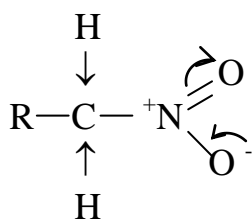
Назву нітросполук за систематичною номенклатурою утворюють з назви відповідного насиченого вуглеводню, додаючи до неї префікс **нітро-**. Місцеположення нітрогрупи в молекулі зазначають цифрою. Наприклад:



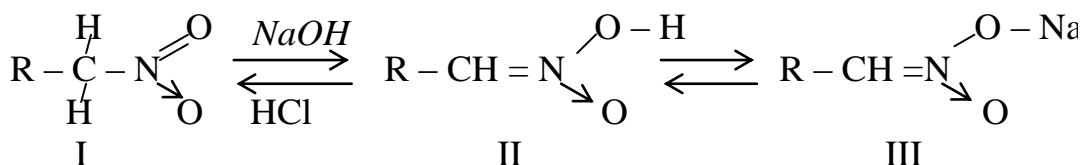
Нітросполуки аліфатичного ряду добувають нітруванням алканів, а також взаємодією йод – і бромалканів з нітритом аргентума:



Нітрогрупа має сильний “- J” – ефект і спричинює рухливість атомів водню біля α – вуглецевого атома (α – водневих атомів):

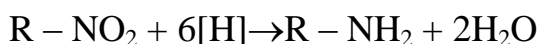


Підвищена рухливість α –атомів гідрогену приводить до того, що первинні і вторинні нітросполуки існують у вигляді двох таутомерних форм: нітроформи (I) – нормальні нітроформи і **аци** – нітросполуки (II) – ізонітросполуки (III):

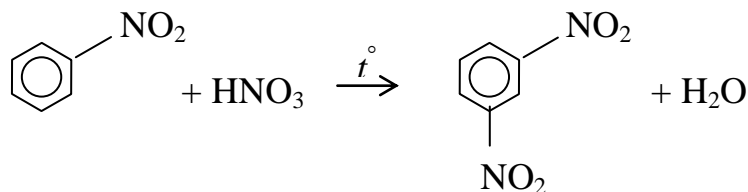


Аци – нітроформа характеризується кислотними властивостями і реагує з лугами, утворюючи солі (III). При цьому рівновага в суміші таутомерних форм зміщується вправо. При підкисленні відбувається зворотний процес: спочатку утворюється кисла аци – нітроформа, яка потім ізомеризується в нітроформу. Отже, нітросполуки аліфатичного ряду – це псевдокислоти, оскільки самі вони нейтральні, не мають електропровідності, але утворюють нейтральні солі лужних металів. Взаємодія нітросполук з лугами відбувається повільно, на відміну від реакції нейтралізації справжніх кислот, що відомо, відбувається миттєво.

Характерною реакцією нітросполук є їх здатність до відновлення. Відновлення нітросполук здійснюють атомарним воднем, добуваючи при цьому первинні аміни:



Якщо нітрогрупа сполучена з ароматичним радикалом, то внаслідок її “ $-M$ ” – ефекту відбувається зменшення електронної густини бензенового ядра, особливо в **орто** – й **пара** – положеннях.



Нітроалкани використовують у техніці як розчинники, а також як вибухові речовини, а в реактивній техніці, у гумовій промисловості як вулканізатори.

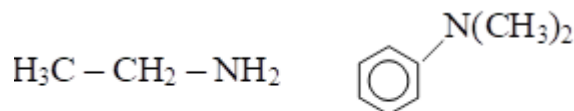
6.4.2 Аміни. Фізичні та хімічні властивості аліфатичних амінів

Це сполуки, що містять у своєму складі одну або декілька *аміногруп*.

Класифікація амінів

За кількістю аміногруп розрізняють:

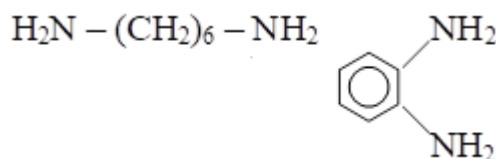
а) моноаміни:



Пропіламін

N₁N – Диметиланілін

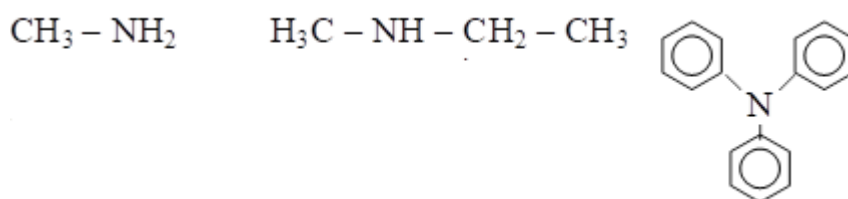
б) ди– та поліаміни:



Гексаметилендіамін

о-Фенілендіамін

По кількості заміщених атомів гідрогену в молекулі амоніаку розрізняють первинні, вторинні і третинні аміни:



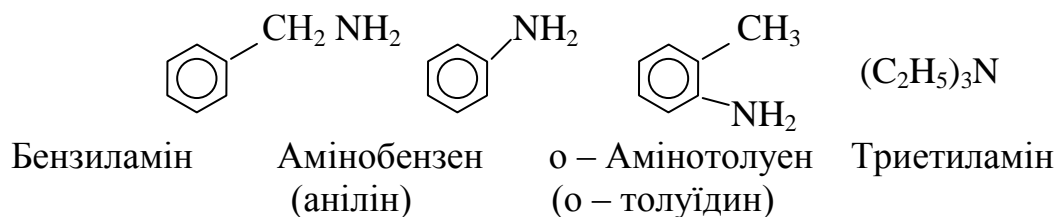
Етиламін
(первинний)

Метилетиламін
(вторинний)

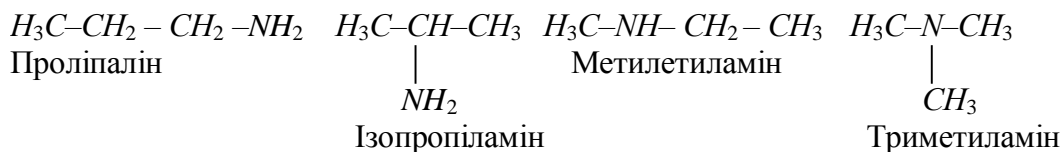
Трилореніламін
(третинний)

За систематичною номенклатурою назву аміну утворюють з назви відповідного вуглеводню додаванням префіксу *аміно-*. За раціональною номенклатурою назви амінів утворюють додаванням суфіксу – *амін* до назв радикалів; до того ж радикали перелічують за їх ускладненням. Для багатьох

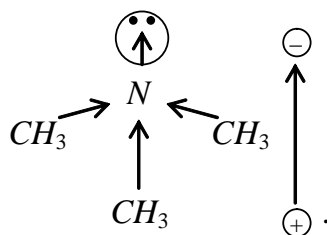
амінів використовують тривіальні назви.



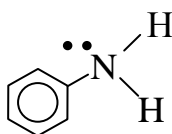
Ізомерія амінів залежить від кількості й взаємного розташування аміногруп, будови радикалів, кількості атомів гідрогенів, заміщених вуглеводними радикалами.



У молекулах аліфатичних амінів валентні кути наближені до тетраедричних і дорівнюють $110^\circ - 111^\circ$, тому їх молекули мають пірамідальну конфігурацію, а атом азоту перебуває в стані sp^2 – гібридизації:

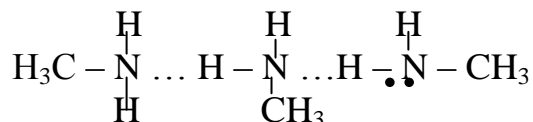


У молекулі аніліну та інших ароматичних амінів валентні кути атома азоту досягають 120° , унаслідок цього атом азоту перебуває



в sp^2 – гібридизованому стані, а молекула ароматичного аміну набуває плоскої конфігурації. При sp^2 – гібридизовані орбіталі використані на утворення двох $N-H$ зв'язків й одного $N-C$ зв'язку, а четверта sp^2 – орбіталь амінного азоту зайнята вільною електронною парою.

Подібно до амоніаку, аміни – це полярні сполуки, вони мають невеличкий дипольний момент і здатні утворювати водневі зв'язки, за винятком амінів, які не утворюють водневих зв'язків (за відсутністю атому гідрогену):

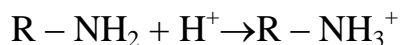


Саме це викликає підвищення температур кипіння амінів. Проте, в порівнянні із спиртами або карбоновими кислотами, водневі зв'язки яких є міцнішими, температури кипіння амінів нижчі.

Майже всі аліфатичні аміни відрізняються характерним запахом зіпсованої риби, а діаміни мають трупний запах. Всі аміни дуже отруйні.

Ароматичні аміни мають менш неприємний запах, але вони теж токсичні й мають здатність всмоктуватися крізь шкіру.

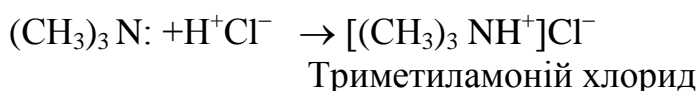
У тривалентному стані атом азоту має неподілену електронну пару, за рахунок якої він утворює донорно-акцепторний зв'язок з протоном, який має вакантну S – орбіталь:



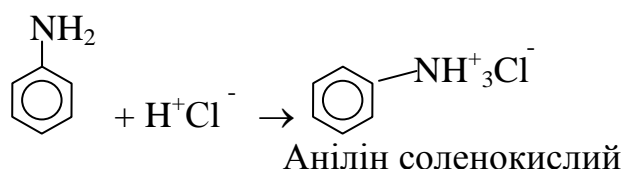
Саме з наявністю неподіленої електронної пари на атомі азоту й пов'язані основні властивості амінів. У водних розчинах аміни приєднують протон води з утворенням гідроксидів амонійних сполук:



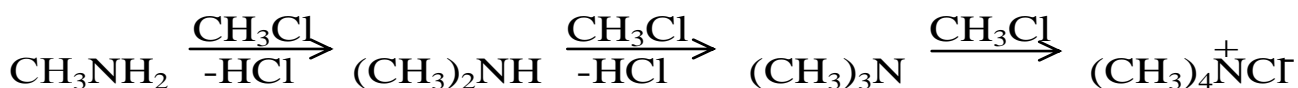
Аліфатичні аміни реагують з кислотами з утворенням четвертинних солей амонію, але, внаслідок полярності $N \leftarrow C$ зв'язку, водневі атоми мають підвищену активність, тому іноді первинні та вторинні аміни поведуть себе як слабкі кислоти:



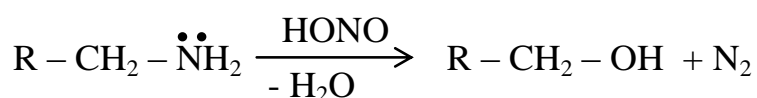
Ароматичні аміни не реагують із слабкими кислотами (оцтовою, вугільною), але реагують з сильними кислотами:



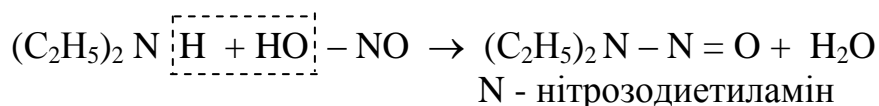
Аміни взаємодіють з галогеналканами, при цьому відбувається послідовне заміщення водневих атомів аміногрупи на алкільні радикали – реакція Гофмана – аж до утворення четвертинної амонійної солі:



Первинні аліфатичні аміни утворюють під час реакції з азотистою кислотою первинні спирти, при цьому виділяється азот (якісна реакція на первинний амін):

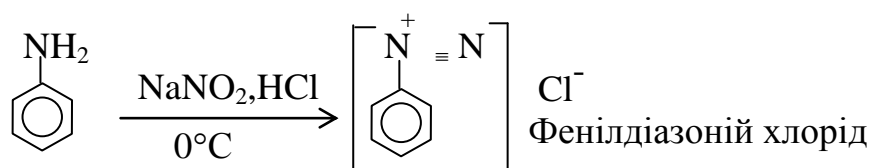


Вторинні аміни з азотистою кислотою утворюють *N* – нітрузоаміни:

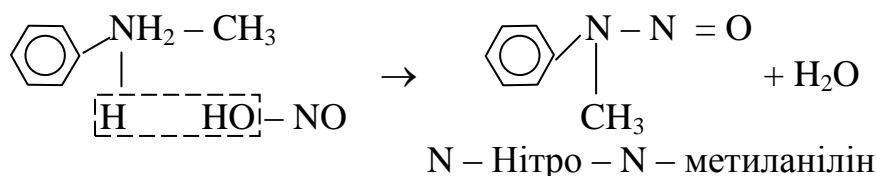


Третинні аміни на холоді з нітритною кислотою майже не реагують або утворюють суміш речовин.

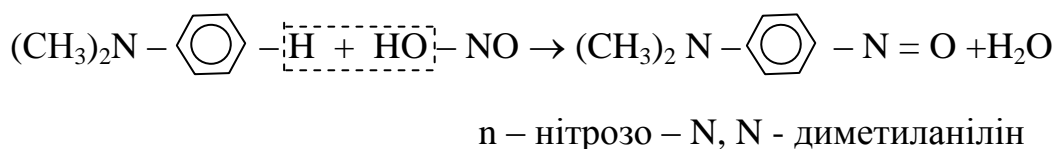
Реакція первинних амінів ароматичного ряду з азотистою кислотою має особливо велике значення через утворення стійких і дуже реакційноздатних сполук – солей діазонію:



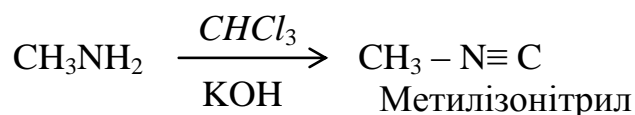
Вторинні ароматичні й жирно-ароматичні аміни з азотистою утворюють *N* – нітрузоаміни :



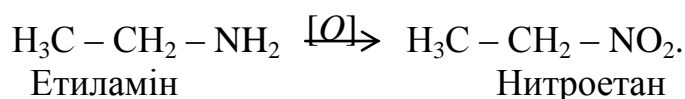
Третинні ароматичні аміни при взаємодії з азотистою кислотою заміщують водневий атом ароматичного ядра в *n* – положенні:



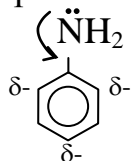
Є специфічна якісна реакція на первинні аміни, яку проводять з хлороформом в лужному середовищі:



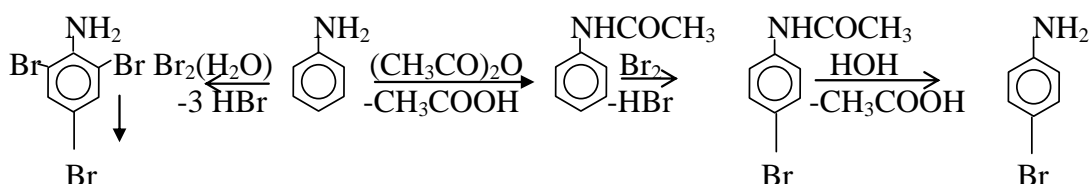
Ізонітрили мають характерний дуже неприємний запах. Глибоке окиснення первинних амінів утворює нітросполуки:



Аміногрупа, що сполучена з ароматичним ядром, виявляє “+M” – ефект, збільшує електронну густину ароматичного ядра й його активність у реакціях електрофільного заміщення в орто-і пара – положеннях відносно аміногрупи:

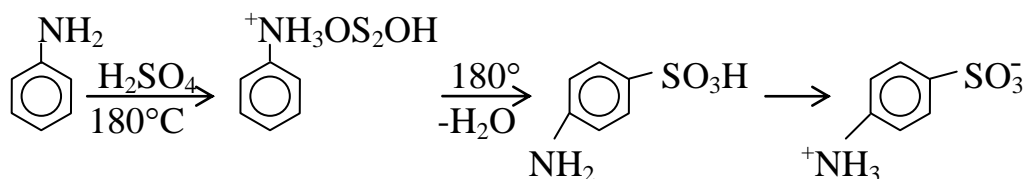


Реакція з бромною водою є якісною на анілін, при цьому утворюється осад 2,4,6 – триброманіліну. Щоб добути монобромпохідне аніліну, аміногрупу спочатку ациляють, потім ацетанлід, що утворюється при цьому, бромують з наступним гідролізом:



Таким же чином здійснюється і пряме нітрування.

Сульфування аніліну надлишком розведеної кислоти дає суміші орто – і пара –аміноссульфокислот



Різноманітні похідні аміду сульфанілової кислоти – білого стрептоциду – мають загальну назву “сульфаміди”. Це ефективні й малотоксичні антибактеріальні препарати.

При горінні амінів можуть утворюватися токсичні речовини: оксиди нітрогену та синильна кислота. Аміни схильні до самозаймання при контакті з азотно-кислотними окисниками (HNO_3 , NO_2 , N_2O_4). Суміш таких речовин горить з виділенням великої кількості тепла, що дозволяє використовувати їх в якості компонентів ракетних палив.

6.4.3 Амінокислоти як мономері білків

Амінокислоти – це карбонові кислоти, молекули яких містять одну або декілька аміногруп. Амінокислоти – це мономері білків, які ковалентно спо-

лучені між собою пептидними зв'язками між карбоксильною групою однієї кислоти та α - аміногрупою іншої:



Залежно від довжини утвореного ланцюга, всі поліпептиди умовно можна розділити на пептиди (які містять від 2 до 10 амінокислот), поліпептиди (від 10 до 40 амінокислот) і білки (більше 40 амінокислот). Середня молекулярна маса білків від 4 – 5 тисяч кількох мільйонів.

Це дуже важливий клас біологічно активних сполук. Білки наявні у вигляді головних компонентів у будь-якій формі живої матерії – мікроорганізмах, тваринах або рослинах. Структура білків надзвичайно різноманітна – існує багато мільярдів хімічно індивідуальних білків. Білки є важливою складовою їжі людини та корму тварин. Людина потребує близько 70 г білка на добу.

Отже, **білки** – це високомолекулярні природні полімери, що побудовані із залишків амінокислот, які сполучені між собою амідними (пептидними) зв'язками. Кожному білку притаманна властива йому амінокислотна послідовність і вони мають складну просторову структуру, що визначає їх фізико-хімічні та біологічні властивості.

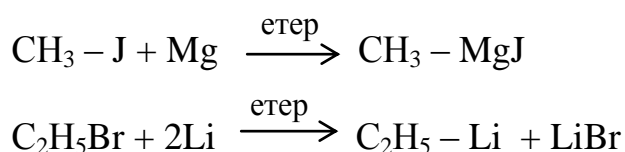
Елементний склад білків (у % від сухої маси)

Карбон – 51-55	Гідроген – 6-7
Оксиген – 21-23	Сульфур – 0,3-2,5
Нітроген – 15-18	Зола – 0-0,5

6.4.4 Елементоорганічні сполуки та їх пожежонебезпечність

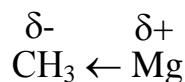
Метали з органічними сполуками утворюють металоорганічні сполуки з сильно полярними зв'язками. Вони нелеткі й нерозчинні в органічних розчинниках.

Більшість елементоорганічних сполук можна одержати по реакція елементів з галогеноалкілами:



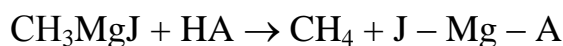
Таким чином реагує з галогенпохідними велика кількість елементів. Цей засіб найчастіше застосовується для отримання магнійорганічних сполук (реактивів Гриньяра) й літіїалканів.

Металоорганічні сполуки відрізняються дуже великою реакційноздатністю, деякі з них на повітрі самозаймаються. Їх активність є наслідком високої полярності зв'язку метал – вуглеводень. Внаслідок цього на металі з'являється частковий позитивний заряд, а на вуглецевому радикалі – частковий негативний заряд:



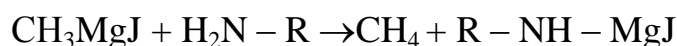
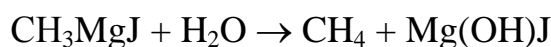
Ця полярність зростає разом з електропозитивністю металу. Найбільшої полярності досягають металоорганічні сполуки з лужними металами. Розглянемо найбільш важливі реакції металоорганічних сполук.

Для металоорганічних сполук характерні реакції зі сполуками, які мають активний гідроген:



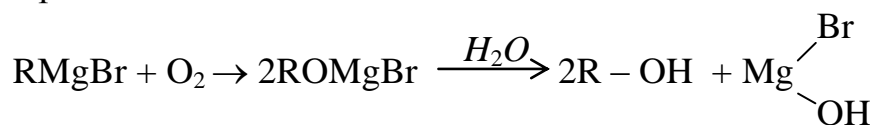
може бути: H_2O ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$; NH_3 ; $\text{R} - \text{NH}_2$; кислотою та інш.

Наприклад:



Ці реакції використовують для визначення “активного водню” за Чугаєвим – Церевитиновим (визначається кількість метану, який вилучається з CH_3MgJ).

Реагенти Грин'яра окислюються усіма неметалічними елементами VI й VII груп, наприклад:



Диоксид вуглецю легко приєднує металоорганічні сполуки з утворенням карбонових кислот:



За невеликим виключенням, металоорганічні сполуки токсичні для людей та тварин. Токсичність залежить від природи елемента й будови сполуки. Найбільш токсичні сполуки арсену, стибію, меркурію.

Найбільш активні, з хімічної точки зору, елементоорганічні сполуки натрію, літію, калію. Вони розкладаються без плавлення при нагріванні, на повітрі *самозаймаються*.

Розглянувши хімічні властивості елементоорганічних сполук, можна зробити висновок, що ці сполуки не можна гасити водою, а також діоксидом карбону.

Приклади розв'язання типових задач за темою 6.4.

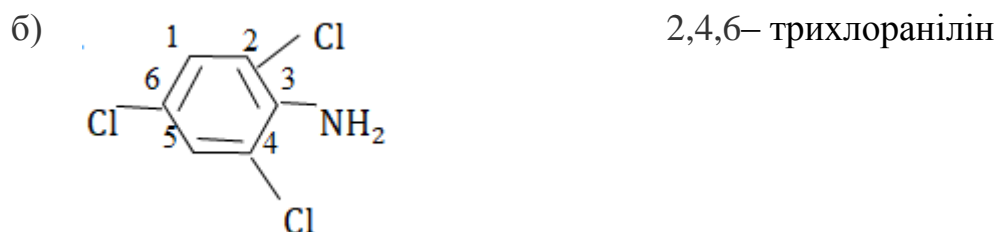
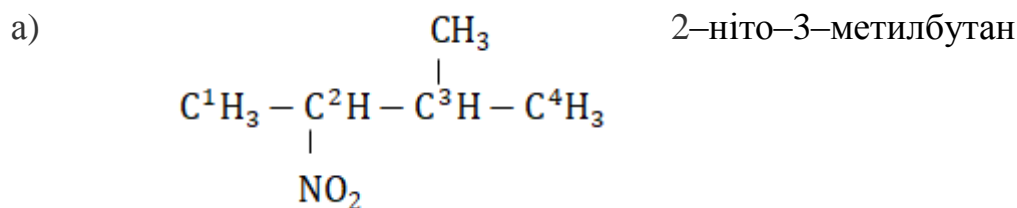
Задача 1.

Для наведених органічних сполук записати структурні формули: а) 2-нітро-3-метилбутан; б) 2,4,6-трихлоранілін; в) 2-амінопропанова кислота; г) 4-аміно-3-метилпентанова кислота.

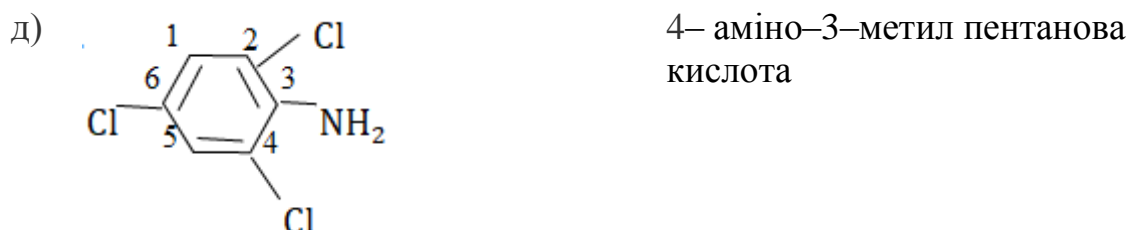
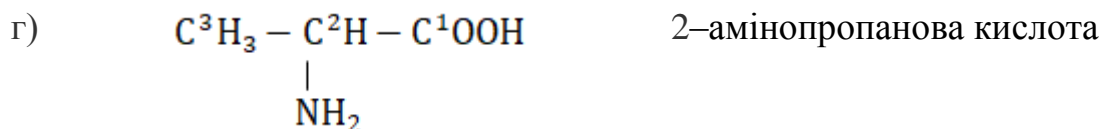
Розв'язання:

Записуємо структурні формули даних органічних речовин.

Для найменування нітросполук до назви відповідного вуглеводню додають префікс "нітро". Назви амінів будуть з назви вуглеводного радикала з додаванням закінчення **-амін** або з назви відповідного вуглеводню з префіксом **аміно**.



Назви амінокислот за замісничовою номенклатурою будують з назви кислоти з префіксом **аміно-**; положення аміногрупи зазначають цифрою звичайно прийнятим способом



Задача 2.

Написати структурні формули всіх нітросполук складу $C_4H_9NO_2$. Вказати первинні (п.), вторинні (в.) та третинні (т.) нітросполуки.

Розв'язання:

Ізомерія нітросполук пов'язана з будовою карбонового скелету та з положенням групи $-NO_2$. Існує два карбонових скелета, які містять чотири атома Карбону – розгалужений та нерозгалужений.

В кожному з цих скелетів можливі два різні положення нітрогрупи. Таким чином, існує чотири нітросполуки складу $C_4H_9NO_2$:

- а) $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NO_2$ 1-нітробутан (п.)
- б) $CH_3 - CH_2 - \underset{\substack{| \\ NO_2}}{CH} - CH_3$ 2-нітробутан (в.)
- г) $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 - C - CH_3 \\ | \\ NO_2 \end{array}$ 2-метил-2-нітропропан (в.)
- д) $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3 - CH - CH_2 - NO_2 \end{array}$ 2-метил-1-нітропропан (п.)

У первинних нітросполуках нітрогрупа пов'язана з первинним атомом Карбону, у вторинних – з другим і т.д.

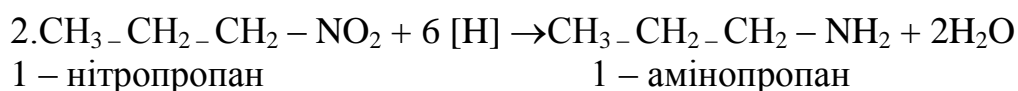
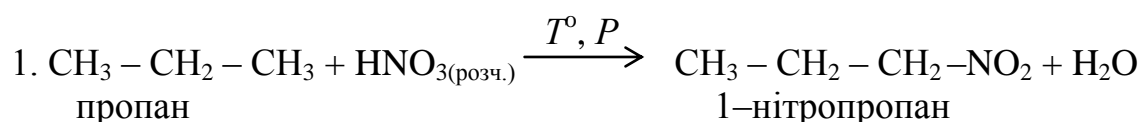
Задача 3.

Записати рівняння реакцій за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:



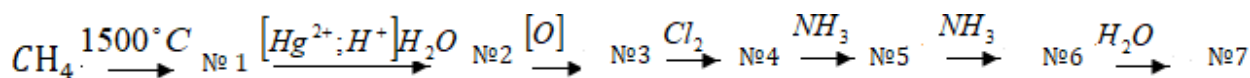
Для кожної органічної речовини дати назву

Розв'язання:



Задача 4.

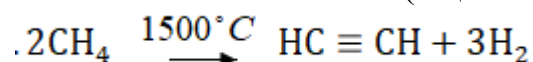
Проведіть ланцюг хімічних перетворень. Замініть номери сполук, які утворюються, їх структурними формулами у схемі перетворень. Назвіть одержані сполуки.



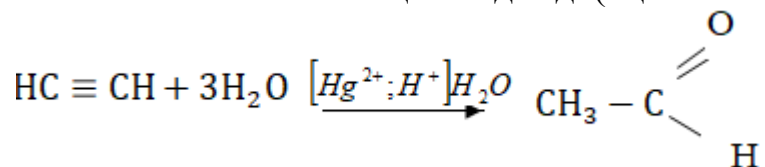
Розв'язання:

Записуємо хімічні реакції ланцюга хімічних перетворень

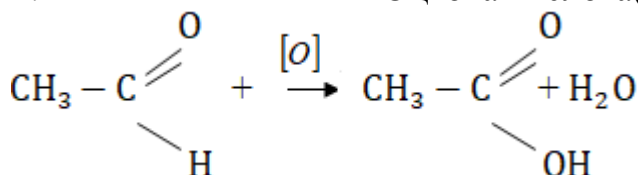
1. Метан Етин (Ацетилен)



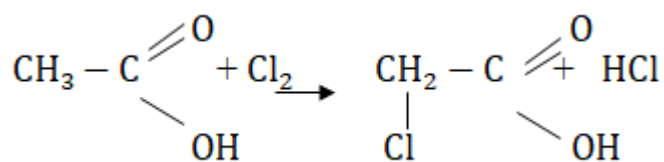
2. Ацетальдегід (оцтовий альдегід)



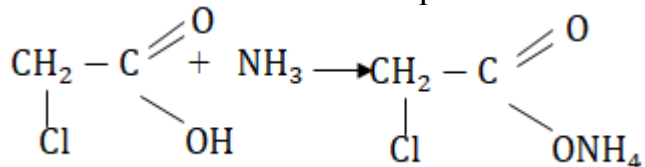
4. Оцтова кислота(етанова кислота)



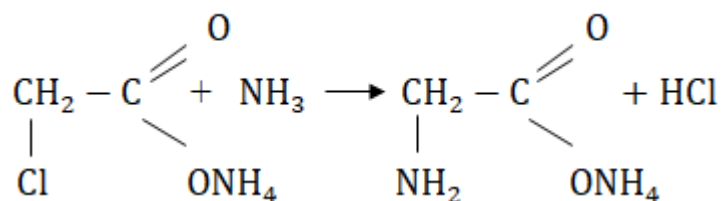
5. Хлоретанова кислота(хлороцтова кислота)



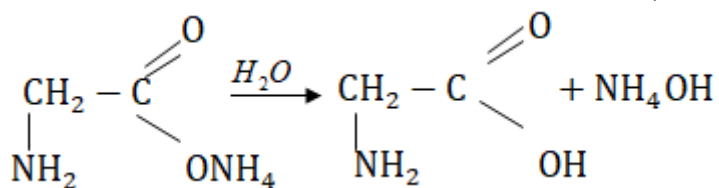
6. Амонійна сіль хлоретанової кислоти



7. Амонійна сіль аміноетанової кислоти

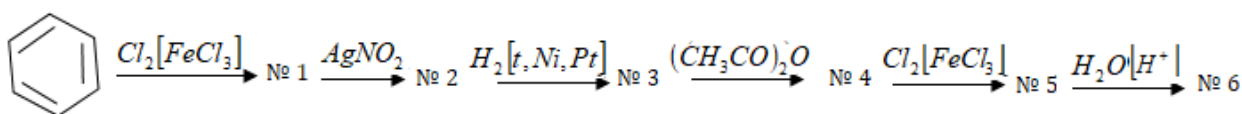


8. Аміноетанова кислота (гліцин)



Задача 5.

Проведіть ланцюг хімічних перетворень. Замініть номери сполук, які утворюються, їх структурними формулами у схемі перетворень. Назвіть одержані сполуки.

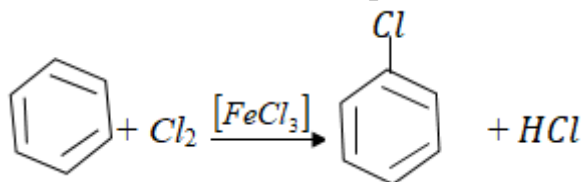


Розв'язання:

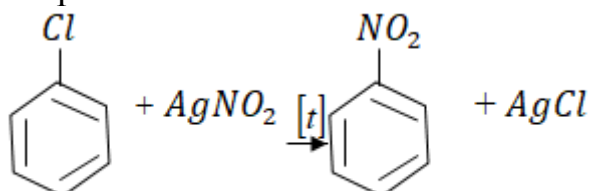
Записуємо хімічні реакції ланцюга хімічних перетворень

1. Бензен

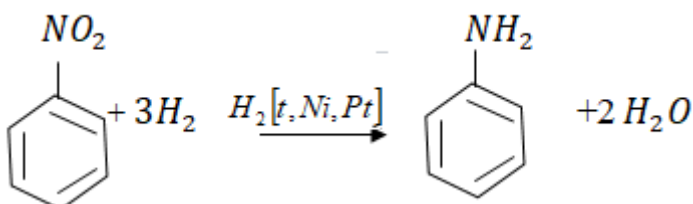
Хлорбензен



2. Нітробензен



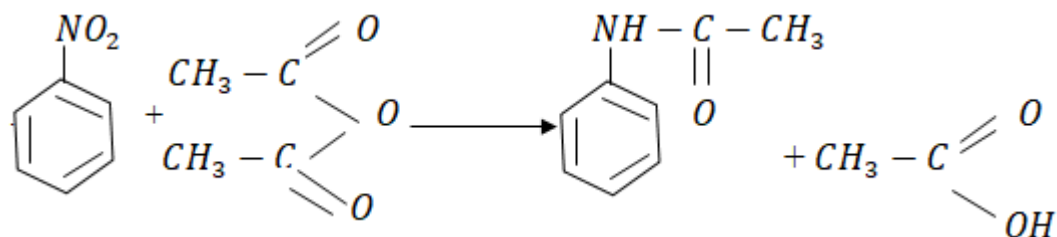
3. Амінобензен



4. Оцтовий ангідрид

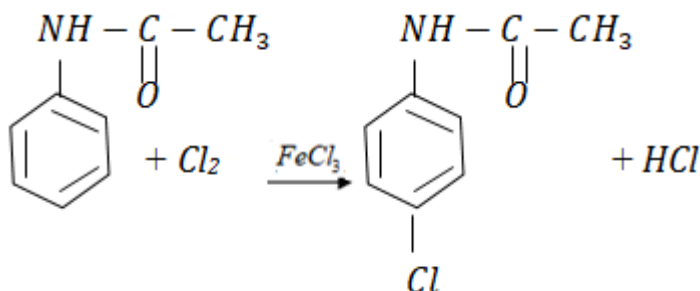
N-Ацетиланілін

Етанова кислота



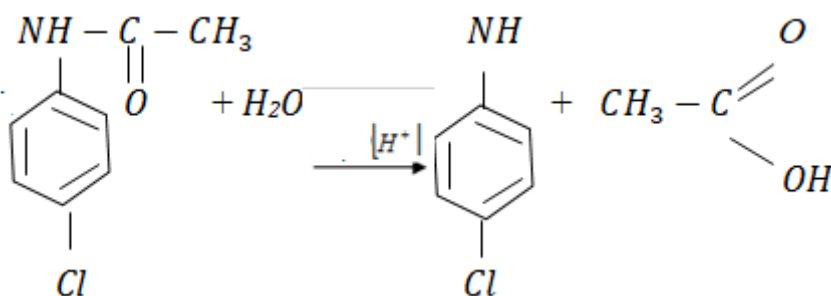
5.

p-Хлоро-N-ацетиланілі



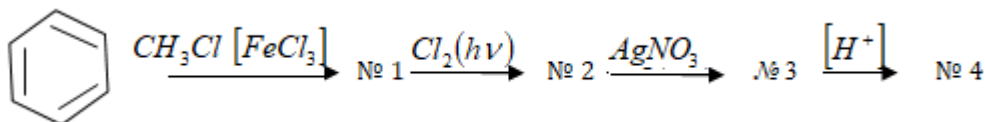
6. p-Хлороаналін

Етанова кислота



Задача 6.

Наведіть ланцюг хімічних перетворень. Замініть номери сполук, які утворюються, їх структурними формулами у схемі перетворень.

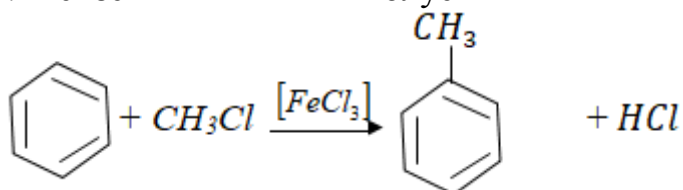


Розв'язання:

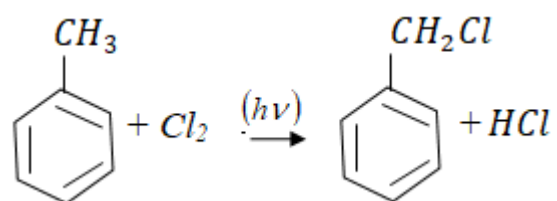
Запишемо хімічні реакції ланцюга хімічних перетворень.

1. Бензен

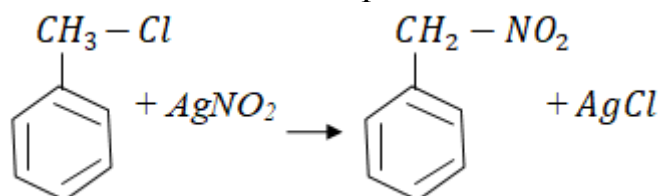
Толуен



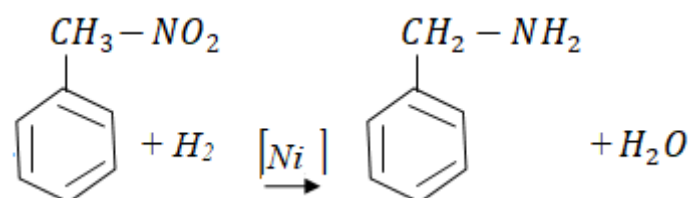
2. Бензилхлорид



3. Фенілнітрометан

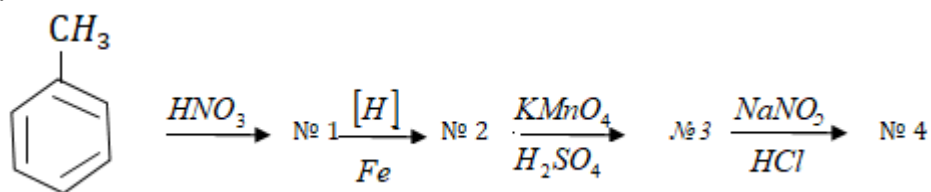


4. Феніламінометан



Задача 7.

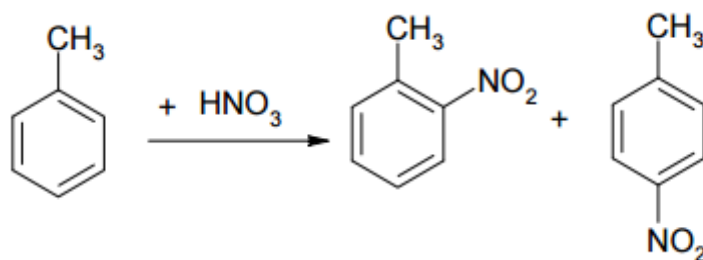
Наведіть ланцюг хімічних перетворень та дайте назву отриманим сполукам.



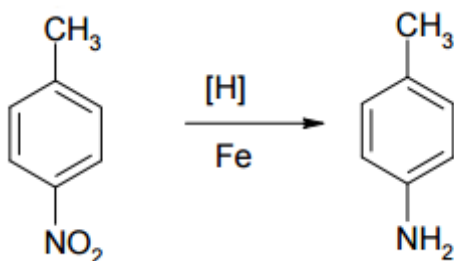
Розв'язання:

Записуємо хімічні реакції ланцюга хімічних перетворень.

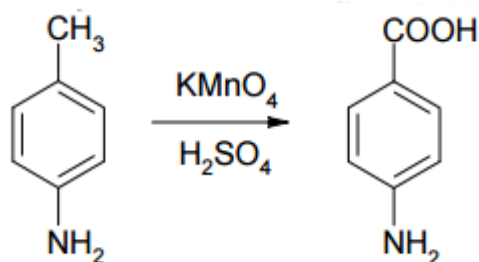
1. (орто-метилнітробензол) (пара-метилнітробензол)



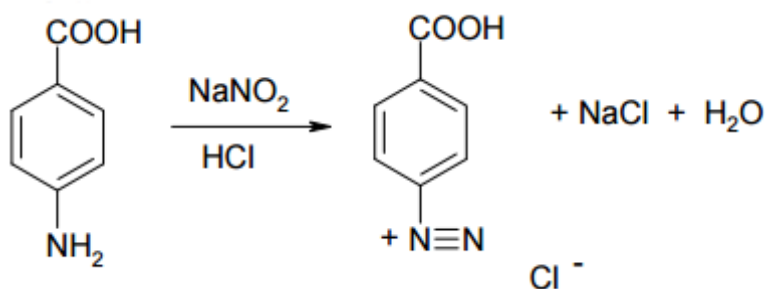
2. пара-амінонітротолуол (пара-метилфеніл)амін



3. пара-амінобензойна кислота (пара-карбоксанілін)



4. хлорид 4-карбоксиарендіазонію



Завдання для самоконтролю за темою 6.4

Питання:

1. Які функціональні групи відповідають: а) нітросполукам, б) амінам?
2. Що таке реакція нітрування?
3. Який кінцевий продукт відновлення нітросполук?
4. Поясніть, де використовують нітросполуки.
5. Чому аміни проявляють основні властивості?
6. Що таке амінокислоти?
7. Що таке білки? Яке вони мають значення?
8. Які нітрогенвмісні сполуки вибухонебезпечні?
9. Які сполуки назвають елементоорганічними?
10. У чому складність гасіння елементоорганічних сполук?

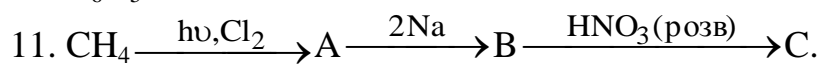
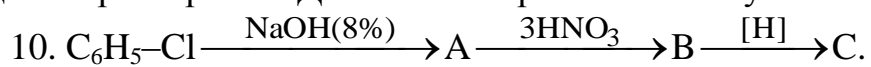
Задачі:

1. Яку масу триацетату целюлози можна добути з деревини масою 1,62 т, якщо ефір добувають з виходом 75%? Масова частка целюлози в деревині становить 50%.
2. Скільки ізомерних амінів може відповідати формулі C_3H_9N ? Напишіть структурні формули і дайте назву всіх ізомерів
3. Який об'єм азоту (н.у.) утвориться при згорянні етиламіну масою 5,4 г?
4. При відновленні нітробензолу масою 73,8 г добули анілін масою 48,0 г. Визначте вихід продукту.
5. Яка кількість тепла виділиться під час вибуху 1кг нітрогліцерину? Відомо, що теплота утворення тринітрогліцерину дорівнює 1416 кДж/моль, а продуктами вибуху є вуглекислий газ, вода, азот і кисень.
6. Що таке тринітротолуол? Як його добувають і де використовують?
7. Яку масу стеаринової кислоти можна добути з мила, що містить стеарат натрію масою 96,6 г? Вихід кислоти становить 75%.
8. Для наведених органічних сполук записати структурні формули, вказати які типи гібридизації мають атоми карбону. Для кожної речовини вказати до якого класу органічних сполук вона відноситься та записати максимально можливу кількість реакцій, які характеризують їх хімічні властивості:
 - а) 2-нітропропан;
 - б) 1,3,5 – тринітробензол;
 - в) триетиламін;
 - г) 1 – нітробутан.
9. Для наведених органічних сполук записати структурні формули, вказати які типи гібридизації мають атоми карбону. Для кожної речовини вказати до якого класу органічних сполук вона відноситься та записати максимально можливу кількість реакцій, які характеризують їх хімічні властивості:
 - а) диметил-бутиламін;
 - б) бутиламін;

в) етилмагній – йодид;

г) фенолітритрометан.

10-11. Записати рівняння реакцій за допомогою яких можна здійснити наведені перетворення. Дати назви отриманим сполукам:



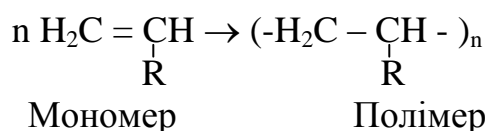
Тема 6.5 Полімерні матеріали

6.5.1. Загальна характеристика процесу полімеризації.

Характерною особливістю багатьох ненасичених сполук є їх здатність вступати в реакцію *полімеризації* і утворювати *полімери*.

Полімеризацією ненасичених сполук називають хімічну реакцію утворення полімеру (високомолекулярної сполуки) за рахунок з'єднання між собою великої кількості молекул ненасичених сполук (мономерів) ковалентними зв'язками, які виникають внаслідок розриву кратних зв'язків (π - зв'язків) у молекулах мономерів.

Полімеризацію можна розглядати як своєрідне хімічне множення молекул мономерів. При полімеризації не виділяються побічні низькомолекулярні продукти. Полімеризація, наприклад, однозаміщених похідних етилену може бути зображена загальною схемою:



де n – ступінь полімеризації, який може мати значення до кількох сотень тисяч одиниць. При значенні $n = 2,3,4 \dots 10$ сполуки називають **олігомерами** (від грец. “олігос” – небагато). Полімери знаходяться в генетичному (спорідненому) зв'язку з вихідними мономерами. Замісники – атоми водню, хлору (Cl) або –



У хімії полімерів широко використовують також сумісну полімеризацію кількох різних мономерів, яку називають **співполімеризацією**.

Полімери, добуті методом полімеризації, називають переважно за назвою мономерів, до якої додають префікс *поли-*, що означає “багато”. Наприклад, полімер, синтезований з етилену, називають поліетиленом, полімер пропілену – поліпропіленом і т.д. Горіння більшості полімерів лімітується процесами масотеплопередачі і визначається умовами дифузії горючих продуктів розкладу і кисню повітря та їх змішування. Тому горіння полімерів має дифузійний характер.

Горіння полімерів супроводжується виділенням диму, що обумовлено неповним згорянням палива. Продукти горіння пластмас можуть бути дуже токсичними. Вони можуть складатися з оксидів азоту (NO , NO_2), хлороводню (HCl), чадного газу (CO) та синильної кислоти (HCN).

За характером перебігу реакція полімеризації буває двох типів – *ступінчаста* і *ланцюгова* (лінійна). Ініціатором полімеризації можуть бути теплова енергія, тиск, опромінення та спеціальні хімічні реагенти.

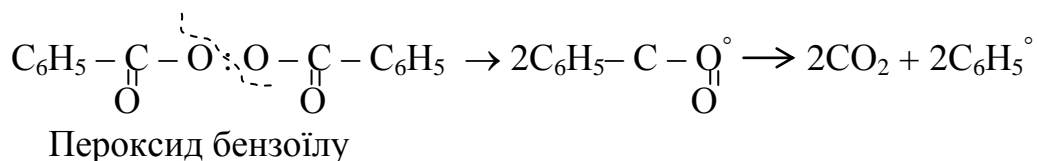
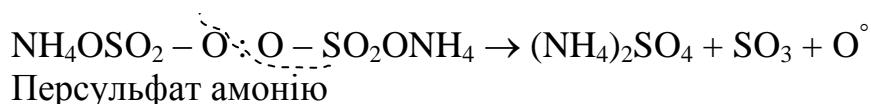
За механізмом розрізняють *іонну* (катіонну і аніонну) та *радикальну* полімеризації.

Найпоширенішим типом полімеризації є ланцюгова або лінійна, яка характеризується тим, що макромолекула утворюється в процесі однієї безперервної реакції, внаслідок сполучення мономерів σ - зв'язками за рахунок розриву π - зв'язків. У механізмі ланцюгової полімеризації розрізняють три стадії: 1) ініціювання і початок росту ланцюга; 2) ріст ланцюга; 3) обрив ланцюга полімеризації.

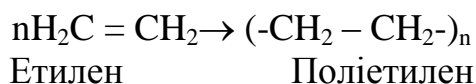
Полімеризація – екзотермічна реакція. На кожному ланку мономеру, що приєдналася, виділяється ≈ 42 кДж.

6.5.2 Радикальна полімеризація

Радикальною називають полімеризацію, яка відбувається за радикальним механізмом. Радикальний механізм полімеризації характеризується тим, що ініціаторами і проміжними частинками процесу є **вільні радикали**. Радикальна полімеризація відбувається під дією ініціаторів полімеризації, тобто речовин які мають здатність генерувати в реакційному середовищі вільні радикали. Серед численних ініціаторів такої полімеризації часто застосовуються пероксидні сполуки, наприклад персульфат амонію, пероксид бензоїлу та інші, які вже при слабкому нагріванні розкладаються з утворенням частинок з неспареними електронами ($R\bullet$):

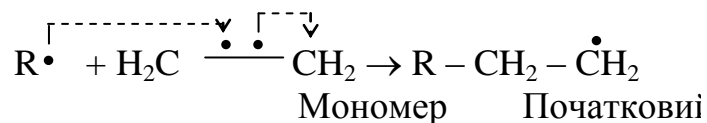


Важливого значення набула полімеризація етилену в поліетилен (політен):

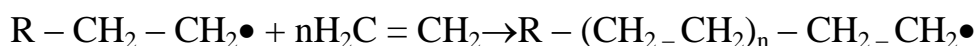


Вперше полімеризацію етилену здійснив російський хімік Г.Г. Густавсон у 1884р., який отримав полімер у рідкому стані з $T_{\text{кип.}} = 128^\circ\text{C}$ і ступенем полімеризації ≈ 65 . Радикальну полімеризацію проводять, нагріваючи етилен під тиском з киснем (молекули $\text{O} - \text{O}$ – радикальні ініціатори). Процес полімеризації відбувається постадійно.

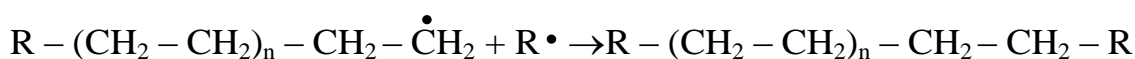
Ініціювання і початок росту ланцюга починається з приєднання радикальної частинки ініціатора до мономера і утворення початкового радикала:



Ріст ланцюга полягає в послідовному приєднанні молекул етилену до радикала, молекулярна маса якого послідовно зростає. Таке приєднання відбувається доти, доки ланцюг, який росте, зберігає радикальну будову:



Обрив ланцюга (припинення полімеризації) може регулюватися спеціальними речовинами (інгібіторами полімеризації) або відбуватися самовільно, внаслідок сполучення двох радикалів чи з інших причин:



Поліетилен з молекулярною масою близько 20 000 складається з багатьох залишків етилену і насправді є алканом з дуже довгим вуглецевим ланцюгом.

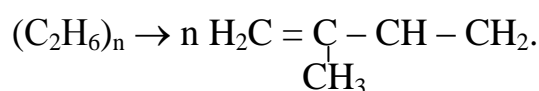
6.5.3 Каучуки – найхарактерніші представники полімерів.

Натуральні та синтетичні каучуки

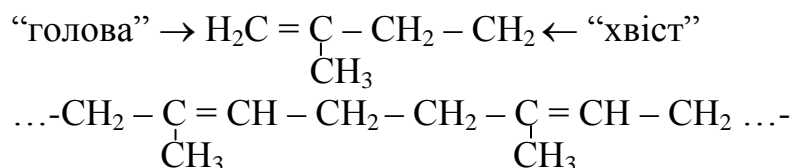
Каучук має велике народногосподарське значення. З нього виготовляють гуму, а гумова промисловість виготовляє понад 70 тис. назв різноманітних виробів. Розрізняють два види каучуків: **натуральний** і **синтетичний**.

Натуральний (природний) каучук був відомий ще індійцям доколумбової Америки, який вони добували з соку південноамериканського дерева гевеї. Від цього методу добування і походить назва – каучук, що на стародавній мові майя означає “сльози дерева”. В Європу каучук був завезений на початку XIX ст.

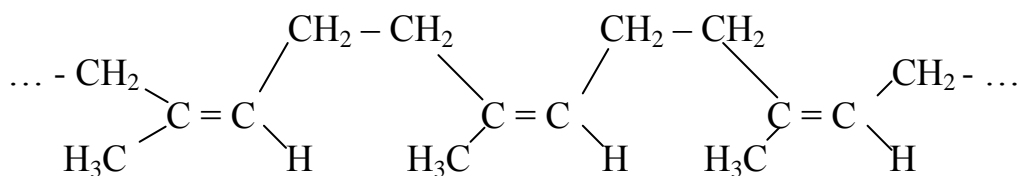
Вивченням будови і хімічних властивостей природного каучуку було встановлено, що його склад можна позначити загальною формулою $(\text{C}_2\text{H}_6)_n$, молекулярна маса близько 350 000 ($n \approx 5000$). А. Вільяман у 1860р. встановив, що під час сухої перегонки (піролізу) природний каучук деполімеризується і перетворюється на ізопрени:



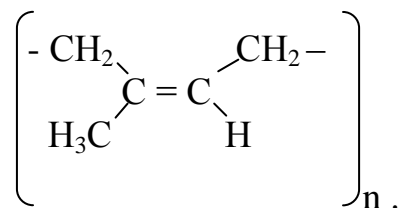
Каучук – ненасичена високомолекулярна сполука, яка каталітично гідрується, знебарвлює бромну воду і розчин $KMnO_4$. Природний каучук має будову 1,4 – поліізопрену, тобто побудований з мономерних ланок ізопрену, сполучених між собою за принципом “голова до хвоста” (ізопренове правило):



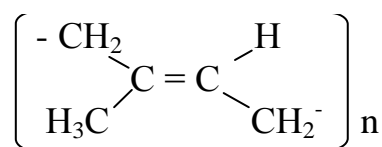
Фізико-хімічними методами встановлено, що макромолекули природного каучуку мають структуру цис – 1,4 – поліізопрену, в якому регулярно чергуються ланки ізопрену з цис – розміщеними метиленовими групами біля подвійного $C = C$ – зв’язку:



або в скороченому вигляді:

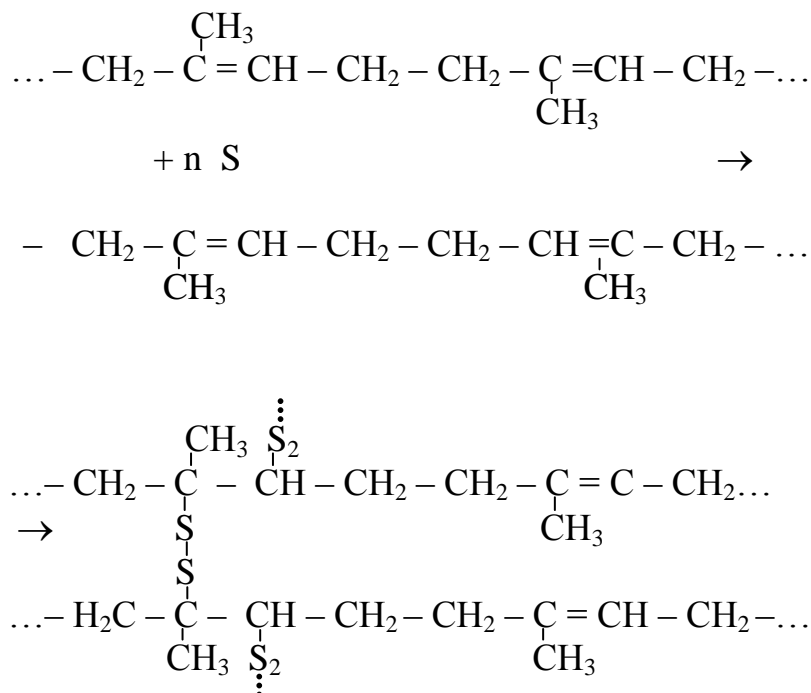


Ізомерною натуральному каучуку є нееластична гутаперча, яка міститься в латексі рослин родини сапотових і являє собою транс – 1,4 – поліізопрен:



У 1839р. Ч. Гудьїр помітив, що липкий натуральний каучук при нагріванні з сіркою перетворюється на нелипкий еластичний продукт, який отримав назву **вулканізованого каучуку**, а процес взаємодії каучуку з сіркою назвали **вулканізацією**. Процес вулканізації каучуку і перетворення його на еластичну полягає в нагріванні і механічному перемішуванні каучуку з 2-3% сірки при 130-160° С. При холодній вулканізації сирий каучук обробляють хлоридом сірки(І) S_2Cl_2 . В процесі вулканізації сірка приєднується за місцем подвійних зв’язків каучуку і утворює поперечні (місткові) зв’язки між полі-

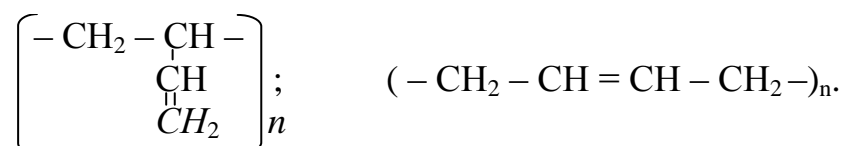
мерними ланцюгами. Відбувається “зшивання” лінійних макромолекул каучуку в більші, сітчасті (тримірні) полімерні молекули:



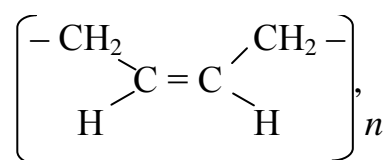
Поперечні зв'язки, які утворює при цьому сірка, надають такому каучуку еластичність, міцність і усувають липкість. Вулканізований каучук (гума) може розтягуватися до 900%. Якщо до каучуку добавляють більше сірки (20-30%), то утворюється твердий матеріал, відомий під назвою **ебоніт**.

Синтетичні каучуки (СК). Перше в світі велике промислове виробництво СК було організовано в СРСР у 1930 р. на основі методу, розробленого С.В. Лебедевим. Як вихідний дієн був використаний дивініл, з якого каталітичною полімеризацією добули синтетичний каучук бутадієновий (СКБ). У сучасній промисловості в усьому світі СК добувають переважно полімеризацією дивінілу, ізопрену, хлоропрену та деяких інших спряжених дієнів, а також їх співполімеризацією з такими мономерами, як стирол, акрилонітрил, ізопрен тощо. СК, як і натуральний каучук, можуть вулканізуватися і перетворюватися при цьому на гуму.

З дивінілу, залежно від умов полімеризації, утворюється полібутадієн, який містить ланки як 1,2 – , так і 1,4 – приєднання:

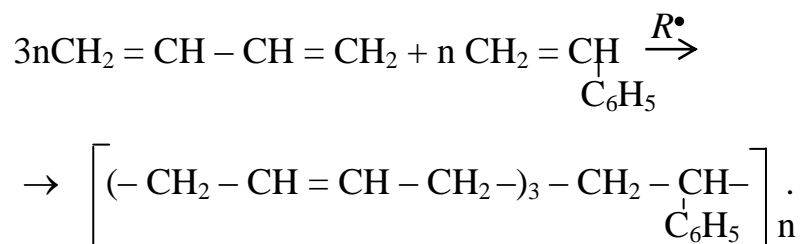


Під час полімеризації бутадієну на каталізаторі Ціглера – Натта добувають стереорегулярний цис – 1,4 – полібутадієн



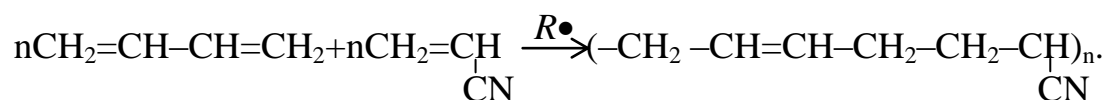
який використовують для виготовлення автомобільних шин, взуття, ізоляції для кабелів та інших гумово-технічних виробів.

У великих кількостях добувають співполімери дивінілу (3 частини) з стиролом (1 частина). Співполімеризацію ведуть під впливом радикальних ініціаторів:



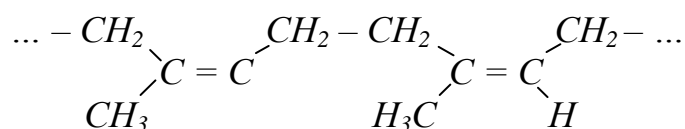
В результаті утворюється бутадієн-стирольний каучук (СКС – синтетичний каучук стирольний), який використовують для виготовлення автомобільних шин, підошв для взуття та інших гумових виробів.

Радикальною співполімеризацією дивінілу з акрілонітрилом добувають бутадієн-нітрильний каучук (СКН – синтетичний каучук нітрильний):



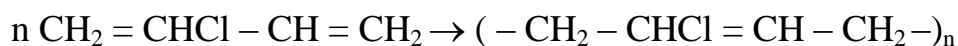
СКН – каучук спеціального призначення. Він має високі масло і бензостійкість, стійкість проти нагрівання. Його використовують для виготовлення масло- і бензостійких шлангів, м'яких гум. У вигляді латексу СКН використовують при виробництві паперу і нетканих текстильних виробів.

Подібну до природного каучуку будову має синтетичний ізопреновий каучук (**СКІ** – синтетичний каучук ізопреновий), який добувають стереорегулярною полімеризацією ізопрену:



СКІ використовують для заміни натурального каучуку у виробництві шин та інших гумово-технічних виробів.

Великого значення набув СК на основі хлоропрену (2-хлорбутадієну – 1,3), який полімеризується легше, ніж дивініл та ізопрен:



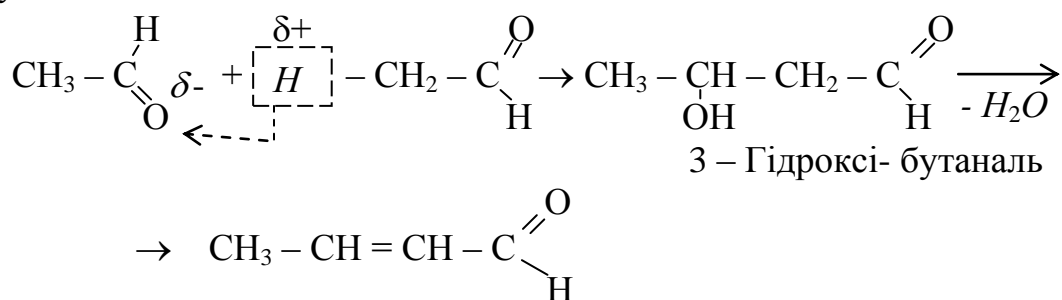
В результаті полімеризації хлоропрену утворюється хлоропреновий СК, який має високу світостійкість, маслостійкість, інертний до дії багатьох органічних розчинників і використовується як ізоляційний матеріал, а також для виготовлення бензостійких гумових виробів, мікропористої гуми.

6.5.4 Реакції конденсації та поліконденсації як засоби отримання високомолекулярних сполук

Реакції конденсації та поліконденсації також дають можливість отримати високомолекулярні сполуки.

Це реакції взаємодії двох або декількох ненасичених молекул, які супроводжуються утворенням димерів, тримерів й більш складних часток, аж до високополімерів, внаслідок переміщення легких атомів (наприклад $-H$) від однієї молекули до другої або відщеплення легких молекул (H_2O , NH_3 , CH_3OH та інш.). Якщо продуктом реакції буде високополімер, то реакція називається **поліконденсацією**.

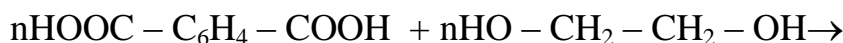
Прикладом реакції конденсації є альдольна конденсація оцтового альдегіду



3 – Гідроксі- бутаналь

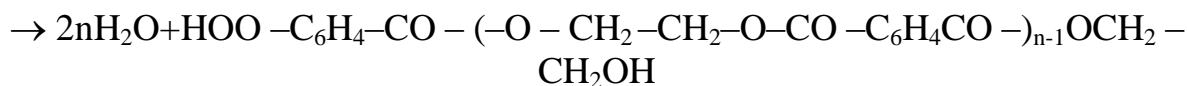
Кротоновий альдегід

Прикладом реакції поліконденсації є реакція між терефталевою кислотою і етиленгліколем:



Терефталева кислота

Етиленгліколь



Кінцева група

Кінцева група

Під час цієї реакції утворюється поліетилентерефталат (“лавсан”).

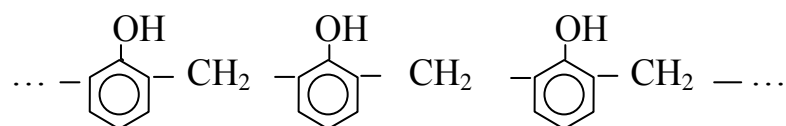
У першому випадку реакції конденсації утворилась більш складна молекула, яка вміщає дві молекули простих речовин, внаслідок переміщення атома водню від $CH_3 -$ групи до атома кисню карбонільної групи, розкриттю подвійного зв'язку $C=O$ і $\pi - \sigma$ - конверсії електронів або внаслідок відщеплення молекули води (H_2O) від двох молекул оцтового альдегіду (кротонова конденсація). Продукти реакції являються димерами.

У другому випадку із молекул двох різних сполук, в наслідок реакції поліконденсації, яка протікає з відщепленням молекули води, утворюється високополімер, який має $n - 1$ однакових ланок.

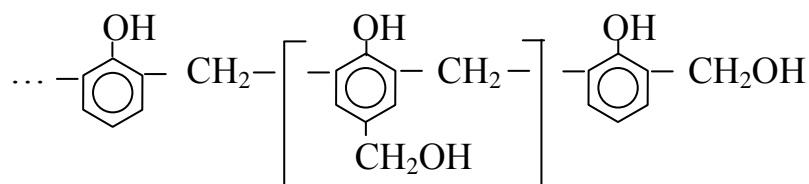
Полімер має назву “поліетилентерефталат” (ПЕТ) і використовується для виготовлення хімічного волокна “лавсан”. Таким чином принципова різниця між реакціями полімеризації і поліконденсації є очевидною.

Реакція поліконденсації полягає в основі утворення **фенол-формальдегідних смол**. Поліконденсація фенолів з альдегідами відбувається за наявності каталізаторів – мінеральних кислот (наприклад, HCl), водних розчинів амоніаку або їдкою калію (KOH).

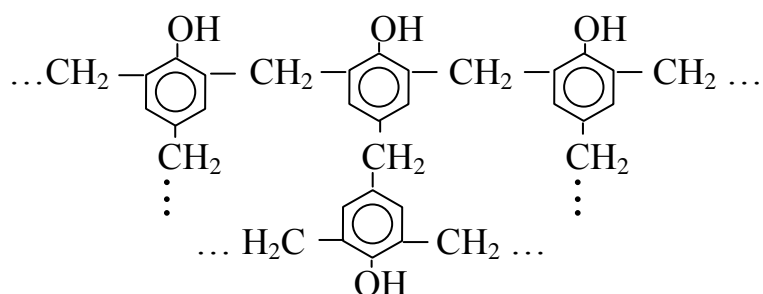
В залежності від співвідношення фенолу і формальдегіду, а також від характеру каталізатора (кислотний або лужний) шляхом поліконденсації отримують смоли двох типів, які мають різні властивості. Поліконденсацією формальдегіду з надлишком фенолу (6 в част. формальдегіду і 7 в част. фенолу) за наявністю мінеральної кислоти отримують термопластичні новолачні смоли. Новолачні смоли мають лінійну структуру і не вміщують вільних метилольних груп – CH_2OH :



Якщо реакцію поліконденсації фенолу проводять в надлишку фермальдегіду за наявністю каталізатора, який має основні властивості, отримують терморективні резольні смоли, які вміщують в початковій стадії конденсації вільні метилольні групи – CH_2OH :



і тому здатні утворювати просторові структури:



Фенолформальдегідні смоли використовують для виготовлення пресовочних порошків, слойчастих пластиків, лаків, клеїв, пенопластів.

6.5.5 Особливості горіння полімерів

Особливістю процесів горіння полімерів є те, що великі за розміром молекули полімерів не можуть переходити в газовий стан. Горіння їх, як і горіння більшості твердих речовин, відбувається в газоподібному стані. Тому для того, щоб полімер зайнявся, потрібно його підігріти до температури, коли починається його *термічна деструкція*. Продукти розкладання полімерів переходять в газоподібний стан, змішуються з повітрям та горять. Температура займання більшості пластмас вища ніж 200°C.

У продуктах горіння пластмас можуть міститись токсичні речовини. Вони можуть складатися з оксидів азоту (NO, NO₂), хлороводню (HCl), чадного газу (CO) та синильної кислоти (HCN). Горіння більшості полімерів лімітується процесами масотеплопередачі і визначається умовами дифузії горючих продуктів розкладу і кисню повітря та їх змішування. Тому горіння полімерів має дифузійний характер.

Горіння полімерів супроводжується виділенням диму, що обумовлено неповним згорянням палива. Продукти горіння пластмас можуть бути дуже токсичними. Вони можуть складатися з оксидів азоту (NO, NO₂), хлороводню (HCl), чадного газу (CO) та синильної кислоти (HCN). Результати досліджень димоутворення при горінні полімерів показують, що:

- полімери з аліфатичною будовою ланцюга легко горять, але виділення диму при цьому незначне;
- галогенвмісні полімери, як правило, важкогорючі, проте при горінні утворюється велика кількість диму;
- полімери, що містять ароматичні замісники, легко згоряють із виділенням великої кількості диму;
- полімери з ароматичними групами в основному ланцюзі менш горючі і виділяють менш диму, ніж полімери з ароматичними групами в бокових ланцюгах.

Для зниження горючості полімерних матеріалів до полімерів додають *антипірени*. Механізм дії різних антипіренів різний. Одні антипірени при нагріванні виділяють негорючі гази, які інгібують газофазний процес горіння, інші впливають на процес термодеструкції, направляючи його в бік утворення малогорючого карбанізованого залишку. Найефективнішими антипіренами для полімерів є сполуки фосфору, хлору, бром та стибію.

Приклади розв'язання типових задач за темою 6.5

Задача 1.

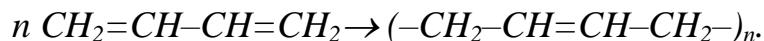
Яку кількість бутадієнового каучуку можна добути з 5 кг етанолу за методом Лебедева?

Розв'язання:

1. За методом Лебедева з етанолу отримують бутадієн:



азбутадієну - каучук:



Зрівняння бачимо, що з 2 моль спирту утворюється 1 моль бутадієну, а маса каучуку дорівнює масі бутадієну.

$$2. n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})/M(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 5000/46 = 108,7 \text{ моль};$$

$$n(\text{C}_4\text{H}_6) = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})/2 = 108,7/2 = 54,35 \text{ моль}.$$

$$3. m(\text{каучуку}) = m(\text{C}_4\text{H}_6) = n(\text{C}_4\text{H}_6) \cdot M(\text{C}_4\text{H}_6) = 54,35 \cdot 54 = 2934,8 \text{ г}.$$

Відповідь: маса каучуку дорівнює 2934,8 г.

Задача 2.

Як складаються структурні формули полімерів? Напишіть структурну формулу поліетилену, тефлону, поліформальдегіду.

Розв'язання:

Структурні формули полімерів коротко записують так: формулу елементарної ланки беруть у дужки і праворуч внизу ставлять букву n.

Наприклад, структурна формула поліетилену $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$;
тефлону $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$; поліформальдегіду $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$;

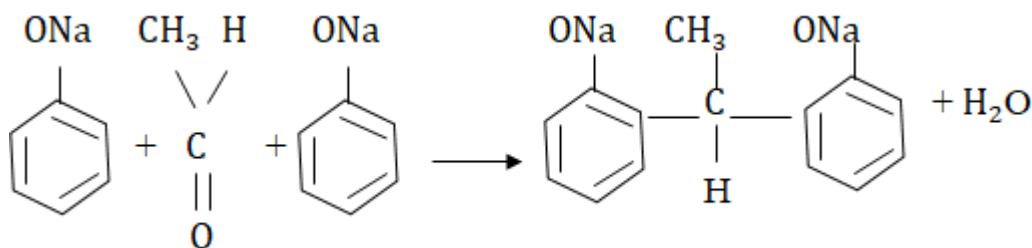
Задача 3.

Скласти схему реакції поліконденсації ацетальдегіду з фенолятом натрію, враховуючи, що на 2 моль феноляту приходить 1 моль ацетальдегіду.

Розв'язання:

Як відомо, поліконденсація – це реакції синтезу полімеру із мономерів, які мають дві або декілька функціональних груп, яка супроводжується утворенням низькомолекулярних продуктів (H_2O , NH_3 та ін.).

Дана реакція поліконденсації може бути представлена наступною схемою:



Задача 4.

Напишіть реакцію полімеризації формальдегіду та визначте ступінь полімеризації в реакції отримання поліформальдегіду зі середньою молекулярною масою 45000.

Розв'язання:

При полімеризації альдегідів відбувається розрив подвійного зв'язку карбонільної групи, атом оксигену однієї молекули з'єднується з атомом карбонільного вуглецю іншої молекули. В результаті можуть утворюватися лінійні та циклічні продукти.



Ступінь полімеризації n показує, яка кількість молекул мономеру вступає в реакцію полімеризації. Молекулярна маса формальдегіду 30, середня молекулярна маса полімеру 45000. Відповідно, ступінь полімеризації

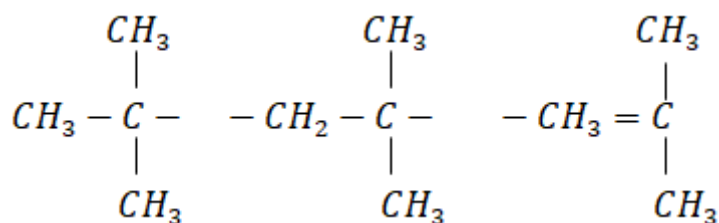
$$n = M_{(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n} / M_{\text{CH}_2=\text{O}} = 45000/30 = 1500$$

Задача 5.

Чому дорівнює ступінь полімеризації ізобутилену при отриманні поліізобутилену з молекулярною масою 56280?

Розв'язання:

Поліізобутилен (полімер) отримується за реакцією полімеризації ізобутилену (мономера), реакція представлена схемою:



Полиізобутилен

Молекулярна маса ізобутилену 56, середня молекулярна маса полімеру 56280. Отже, ступінь полімеризації n

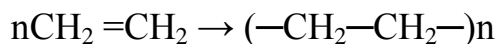
$$n = 56280 / 56 = 1005$$

Задача 6.

Напишіть рівняння полімеризації етену (етилену) у загальному вигляді. Обчисліть відносну молекулярну масу поліетену, якщо ступінь полімеризації становить: а) 1250; б) 1500; в) 2000.

Розв'язання:

Рівняння полімеризації етену у загальному вигляді наступне :



етилен поліетилен

Формула поліетилену $(C_2H_4)_n$, де n - ступінь полімеризації, тоді $M_r(C_2H_4)_n = (2 \cdot A_r(C) + 4 \cdot A_r(H)) \cdot n = (2 \cdot 12 + 4 \cdot 1) \cdot n = 28n$.

Отже, а) при $n=1250$ $M_r(C_2H_4)_{1250} = 28 \cdot 1250 = 35000$

б) при $n=1500$ $M_r(C_2H_4)_{1500} = 28 \cdot 1500 = 42000$

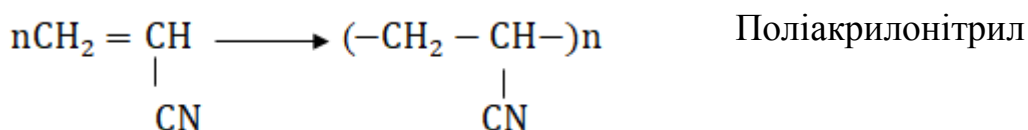
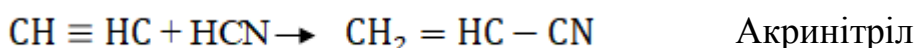
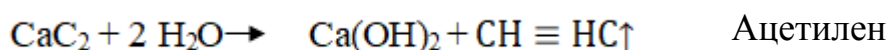
в) при $n=2000$ $M_r(C_2H_4)_{2000} = 28 \cdot 2000 = 56000$

Задача 6.

Напишіть рівняння реакцій перетворень: кокс \rightarrow ацетилен \rightarrow нітрон.

Розв'язання:

Основою для виробництва волокна нітрону є синтетичний полімер поліакрилонітрил (ПАН), який одержують полімеризацією нітрилу акрилової кислоти (акрилонітрилу) в емульсії, суспензії, розчині або блоці:



Завдання для самоконтролю за темою 6.5

Питання:

1. Що таке: а) полімери, б) мономер, в) олігомери?
2. У чому різниця між реакціями полімеризації та поліконденсації?
3. Що таке елементарна ланка полімера?
4. Які вам відомі стадії реакцій полімеризації?
5. Що таке: а) гума, б) каучук, в) ебоніт?
6. Який процес називається вулканізацією?
7. У чому особливості реакцій горіння полімерів?
8. Що таке термодеструкція полімерів?
9. За якими критеріями класифікують полімери? Поясніть на прикладах.
10. У чому принципова відмінність неорганічних полімерів від елементоорганічних?
11. Які біологічні полімери Вам відомі?
12. Якими способами формують пластмаси у промисловості?

Задачі:

1. Які процеси мають місце під час вулканізації каучуку? Чим відрізняються каучук, гума та ебоніт?
2. В чому полягає різниця між реакціями полімеризації та поліконденсації? Складіть схему поліконденсації α – амінокапронової кислоти .
3. Чому полімери бувають тільки в конденсованому стані? Які процеси відбуваються під час нагрівання термопластичних полімерів?
4. Запропонуйте схему добування полімеру, що містить елементарні ланки (–CO–NH–).
5. Назвіть основні компоненти, що входять до складу пластмас, і визначте їх призначення.
6. Що являють собою склопластики? Як впливає на механічні властивості пластмас армування їх волокнами?
7. Що таке кополімери? Наведіть приклади. Зобразіть формулу бутадієн-стирольного каучуку.
8. Запишіть рівняння повного згоряння натурального каучуку. Зобразіть його елементарну ланку.
9. Яка будова полімерів називається стереорегулярною? Як будова полімерів впливає на їх властивості?

Тема 6.6 Токсичність органічних сполук

6.6.1 Небезпечні властивості органічних речовини

Великої шкоди екологічному стану завдає забруднення навколишнього середовища *органічними сполуками*. Більшість органічних сполук є токсичними. Слід зауважити, що на живі істоти можуть впливати не тільки самі речовини, а і продукти їх розкладання або метаболізму. Так, сам метанол є малотоксичною речовиною, але в організмі людини він окиснюється до альдегіду метанолу, який є набагато більш токсичним. Метаналь у відносно малих кількостях уражає органи зору, в більших кількостях він призводить до загибелі організму. Крім того, більшість органічних сполук є горючими речовинами, а деякі з них можуть детонувати за відсутності кисню.

Для кожного класу органічних речовин характерні загальні токсичні властивості. Крім того для окремих представників кожного класу органічних можливе проявлення індивідуальних особливостей токсичної дії.

Вуглеводні (алкани, алкени, алкіни та ароматичні сполуки) горючі речовини, їх суміші з повітрям здатні вибухати. Більшість алканів відносять до малотоксичних речовин (IV клас безпеки). При високих концентраціях проявляють токсичну і пожежну небезпеку. Алкани мають помітну наркотичну дію, деякі з рідких алканів проявляють подразнюючий ефект.

Вуглеводні є основною складовою нафти і продуктів її переробки (бензину, гасу, дизельного пального). Аварійне потрапляння нафти та нафтопродуктів до навколишнього середовища викликають забруднення ґрунту, води і повітря. Велику екологічну загрозу мають аварії танкерів що перевозять нафту. Плівка нафти порушує газообмін, змінює інтенсивність проникнення у воду світла. Плівка завтовшки 30-40 мкм повністю поглинає інфрачервоне випромінювання. Змішуючись з водою, нафта утворює емульсію двох типів: пряму – «нафта у воді», і зворотну – «вода у нафті». Прямі емульсії, складені крапельками нафти діаметром до 0,5 мкм, менш стійкі і характерні для нафти, яка має поверхнево-активні речовини. При виділенні легких фракцій, нафта утворює в'язкі оборотні емульсії, які можуть зберігатися на поверхні, переноситись течією, викидатися на берег і осідати на дно.

Ненасичені вуглеводні (алкени і алкіни) за пожежонебезпечними властивостями схожі на алкани, але за токсичністю перевершують їх.

Токсичність ароматичних сполук значно перевершує токсичність інших вуглеводнів. Так перший член ряду ароматичних сполук – бензол, відноситься до другого класу безпеки, тоді як більшість алканів, алкенів і алкінів відносяться до четвертого класу безпеки. Особливу небезпечні властивості проявляють поліциклічні ароматичні сполуки. Деякі з них відносяться до першого класу безпеки. Поліциклічні ароматичні сполуки – це органічні сполуки бензойного ряду, які мають в своєму складі декілька бензольних кілець. Основними представниками їх – є бензапірен і антрацен (рис.34.).

Бензапірен у невеликих кількостях може утворюватися при спалюванні вуглеводневих палив, в тому числі при роботі двигунів внутрішнього згоряння. Міститься бензапірен і у табачному димі. Кожна цигарка є джерелом приблизно 52-95 нанограм бензапірену. Бензапірен здатний до накопичування в організмі людини. При досягненні критичної концентрації бензапірен викликає утворення злоякісних пухлин.

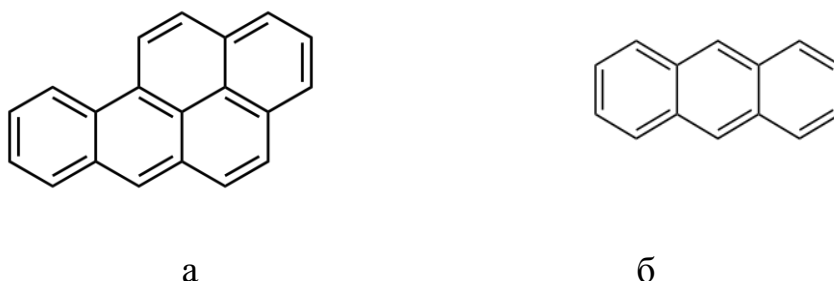


Рисунок 34 – Структурні формули бензаперену (а) і антрацену (б)

Високу токсичність проявляють похідні поліциклічних ароматичних сполук: полігалогеновані ароматичні вуглеводні (ПГВ), галогеновані діоксини, дибензофурані й біфеніли, серед них найбільшу біологічну активність мають діоксин і діоксинподібні речовини (рис.35.).

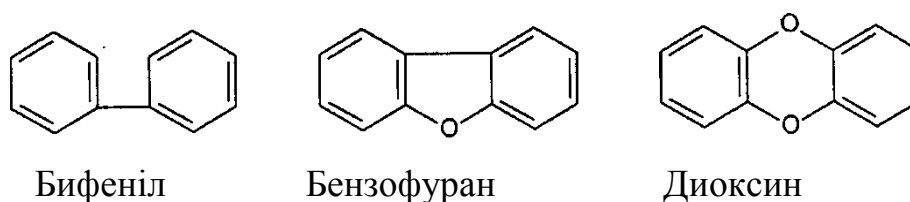


Рисунок 35 – Структура основних класів поліциклічних вуглеводнів

Хлоровані сполуки можуть утворюватися при взаємодії хлору з ароматичними вуглеводнями в кисневому середовищі, зокрема, при хлоруванні питної води. До інших джерел надходження ПГВ у навколишнє середовище відносять: термічне розкладання хімічних продуктів за низьких температур, металообробна й металургійна промисловість, вихлопні гази автомобілів, лісові пожежі, а також виробництво й застосування деяких видів пестицидів. Діоксини можуть утворюватися під час спалювання пластмас на сміттєпереробних заводах. Але існують режими спалювання ($t > 1000^{\circ}\text{C}$), коли діоксини не утворюються.

Різноманітність хімічної структури діоксинів визначається типом галогену (хлор або бром), числом його атомів у молекулі й можливістю ізомерії (положення галогенів у молекулі). У наш час налічується кілька десятків сімейств цих отрут, а загальне число сполук перевищує тисячу.

Діоксини відрізняються надзвичайною стійкістю, накопичуються в об'єктах зовнішнього середовища, організмах тварин, передаються по харчо-

вих ланцюгах. У зовнішньому середовищі діоксини абсорбуються на органічних, пилових і аерозольних частках, разносяться повітряними потоками, надходять у водні екосистеми. У донних відкладеннях стоячих водойм можуть зберігатися десятки років. Період напівелімінації із ґрунту становить 1-1,5 року. За іншим даними, цей строк значно більший (близько 10 років), що визначається кліматогеографічними умовами й характером ґрунту. Отрута віднесена до числа «суперекотоксикантів». 2,3,7,8-тетрахлордибензо-парадіоксин (ТХДД) – самий токсичний представник групи (рис.36.). Його ефективна доза становить 1 мкг/кг.

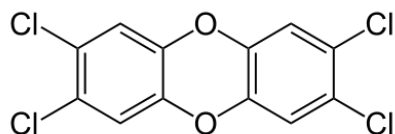


Рисунок 36 –Структурна формула 2,3,7,8-тетрахлордибензо-парадіоксину

За токсичністю галогенопохідні вуглеводнів значно перевищують відповідні алкани. Причому зі збільшенням кількості атомів галогенів токсичність галогенпохідних зростає. В ряду F–Cl–Br–I токсичність галоген похідних також збільшується. Багато галогенпохідних вуглеводнів проявляють наркотичну дію. Трихлорметан (хлороформ) і тетрахлорметан мають наркотичну дію. Хлороформ викликає загальний наркоз. При отруєнні хлороформом може виникнути припинення дихання.

Серед галогенопохідних вуглеводнів виділяють окремий вид – фреони. Фреони раніше широко застосовувалися в холодильній техніці і як засіб пожежогасіння. Але після того як було встановлено руйнівну дію фреонів на озоновий шар Землі, їх використання було обмежено.

Більшість спиртів відносяться до III і IV класу небезпеки. Найменш токсичним спиртом є етанол, його ГДК у повітрі робочої зони становить 1000 мг/м³. ГДК для інших спиртів в десятки – сотні разів менші ніж для етанолу. Причому зі зростанням кількості атомів карбону токсичність спиртів зростає. Виключенням є метанол, його ГДК у повітрі робочої зони становить 5 мг/м³. Метанол дуже небезпечний при потраплянні до шлунку. Токсичність метанолу залежить від особливостей організму людини. Смертельна доза метанолу при потраплянні його до шлунку становить 30-100 г, при менших дозах може відбутися втрата зору. Метанол за зовнішнім видом, запахом і смаком майже не відрізняється від етанолу, що в багатьох випадках призводило до його вживання замість етанолу. Тому існують жорсткі вимоги до його перевезення і зберігання.

Тривале вживання етанолу призводить до хронічного захворювання – алкоголізму, та може викликати ряд порушень функцій організму (цироз печінки, ураження нирок, виродження серцевого м'язу).

Токсичність ненасичених спиртів перевищує таку для насичених. Двохатомні спирти мають високу токсичність. Двохатомний спирт –етандіол–1,2 широко застосовується в техніці як антифриз. Смертельна доза для дорослої людини при потраплянні до шлунку становить 100–150 г.

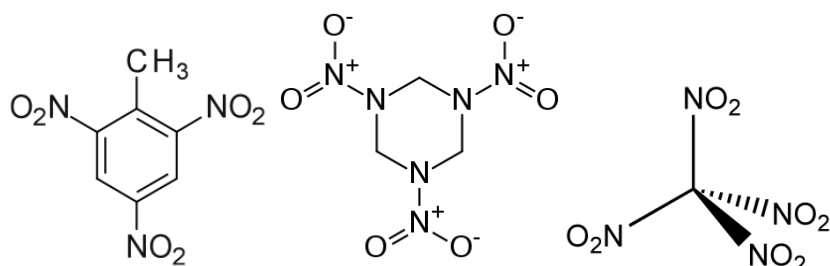
Небезпека спиртів також пов'язана з їх горючістю – пара спиртів може займатися або вибухати при контакті з джерелом запалення.

Більшість **альдегідів** є помірно токсичними речовинами, вони проявляють подразнюючу дію та негативно впливають на нервову систему. Метаналь уражає нервову систему, печінку, нирки, серце та головний мозок. Зі збільшенням кількості атомів карбону у альдегідів подразнююча дія зменшується. Ненасичені альдегіди більш токсичні ніж насичені. **Кетони** порівняно із альдегідами є менш токсичними речовинами. Так ГДК ацетону (пропанону–2) у повітрі робочої зони становить 200 мг/м³. Ацетон проявляє наркотичну дію, він повільно виводиться з організму. Перші члени гомологічних рядів альдегідів і кетонів є легколетучими горючими речовинами, завдяки чому вони пожежо- та вибухонебезпечні.

Більшість **простих та складних ефірів** відносяться до III і IV класів небезпеки. Деякі з них проявляють наркотичну дію. Подразнююча дія ефірів низка. Ефіри – легколетучі горючі речовини, тому вони пожежонебезпечні. Для ефірів характерно утворення пероксидів під час зберігання. Органічні пероксиди здатні вибухати, тому робота з простими та складними ефірами потребує заходів щодо виключення умов їх вибуху.

Паракарбонових кислот викликає подразнення слизових оболонок дихальних шляхів. При контакті зі шкірою концентровані карбонові кислоти викликають хімічні опіки. При потраплянні у шлунок 10-20 г оцтової (етанової) кислоти або такої самої кількості (у перерахунку на чисту кислоту) оцтової есенції може наступити загибель людини.

Більшість **нітросполук** мають сильну подразнюючу дію. Вони викликають сильне ураження нервової системи, викликають захворювання печінки, а також порушують обмін речовин в організмі людини. Ароматичні та ненасичені нітросполуки більш токсичні за насичені нітросполуки. Ще більшу токсичність мають хлоровані нітросполуки. Нітросполуки, які містять у своєму складі багато нітрогруп (більше двох) мають здатність детонувати (тринітротолуол, гексоген, тетранітрометан):



Для **амінів** характерна здатність до ураження нервової системи. Деякі ароматичні аміни мають канцерогенні властивості. Диметилгідрозин несиметричний (компонент ракетного палива – гептил) сильно подразнює шкіру, слизові оболонки очей та дихальних шляхів. ГДК диметилгідрозину несиметричного в повітрі робочої зони – 1 мг/м³. Аміни є горючими речовинами, причому деякі при контакті з сильними окисниками займаються.

Токсичність **полімерних матеріалів** обумовлена наявністю в їх складі неpolімерізованих (залишкових) **мономерів** і різноманітних домішок (барвників, пластифікаторів, отверджувачів, ініціаторів полімеризації, антиоксидантів). Більшість пластмас є горючими речовинами. При горінні їх можуть утворюватися токсичні продукти горіння (синильна (ціанідна) кислота, фосген (COCl₂), хлороводень, чадний газ (CO)). Під час пожеж основним фактором що викликає загибель людей є наявність токсичних продуктів горіння.

Пестициди складають групу штучно утворених речовин, які використовуються для боротьби зі шкідниками і хворобами рослин. Більшість пестицидів наносять шкоду і багатьом корисним організмам, в тому числі і людині. Багато з пестицидів – є хлорорганічними сполуками. Ці сполуки мають періоди напіврозпаду до кількох десятків років і дуже стійкі до біодеградації. Навіть у найменших концентраціях вони пригнічують імунну систему організму й зменшують його здатність до адаптації у змінених умовах зовнішнього світу, виявляють мутагенну та канцерогенну дію, уражають центральну нервову систему, травні органи та інше.

Поверхнево активні речовини (ПАР) широко застосовуються в промисловості і побуті (мила, пральні порошки, засоби для миття посуду). В пожежній справі використовуються **піноутворювачі**, основу яких складають ПАР. Вони також входять до складу розчинів для дезактивації і дегазації. ПАР – є помірно токсичними речовинами з широким спектром токсичної дії. Під час контакту зі шкірою ПАР можуть викликати алергічні реакції. Переважно ПАР забруднюють воду водоймищ. ГДК аніонних ПАР у воді водоймищ становить 0,5 мг/м³. Найбільші токсичні властивості мають катіонні ПАР, менші - аніонні.

Для виготовлення піноутворювачів можна використовувати тільки ПАР які відносяться до 3 або 4-го класу небезпеки, і є також **біологічно "м'які"**. Біологічно "м'які" ПАР здатні розкладатися під дією мікрофлори водоймищ і ґрунтів не менш як на 80 %. Якщо здатність до розкладання у навколишньому середовищі менша ніж 80 % речовина відноситься до **біологічно "жорсткої"**.

Фосфорорганічні отруйні речовини (ФОР) або нервово-паралітичні бойові отруйні речовини також відомі, як нервово-паралітичні гази. Належать до класу фосфоровмісних органічних речовин (органофосфати), які специфічно порушують нормальне функціонування нервової системи з появою судом, що переходять у параліч. Ці речовини порушують механізми, за допомогою яких нерви передають повідомлення до органів. Порушення викликається блокуванням ферменту ацетилхолінестерази, який зазвичай зменшує активність нейромедіатора ацетилхоліну. Серед фосфорорганічних спо-

лук є речовини з різною токсичністю для людини – від мало- до високотоксичних сполук. Окремі високотоксичні сполуки є бойовими отруйними речовинами нервово-паралітичної дії у хімічній зброї. Гранично допустима концентрація для різних фосфорорганічних сполук варіює від 0,02 до 0,5 мг/м³. Найбільш поширені речовини, що входять в цю групу: дихлофос, тіофос, хлорофос, карбофос, метафос, пірофос, зарин, зоман, VX та інші. Токсичність препаратів коливається в широких межах і залежить від шляху надходження отрути в організм.

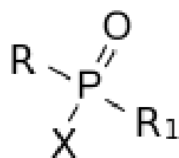
Головними представниками цієї групи є зарин, зоман і V-гази (Vx).

Як хімічну зброю, Організація Об'єднаних Націй класифікує їх як зброю масового знищення відповідно до резолюції ООН 687 (прийнятої у квітні 1991 року). Їхнє виробництво та накопичення запасів було заборонено Конвенцією про хімічну зброю 1993 року, Конвенція про хімічну зброю офіційно набрала чинності 29 квітня 1997 року.

Нервово-паралітичні отруйні речовини порушують роботу нервової системи людського тіла. Всі вони діють однаково: переривають процеси деактивації нейротрансмітерів, так, що сигнал м'язам скорочуватися поступає постійно, не даючи їм спочинку. Отруєння нервово-паралітичною речовиною призводить до сильного слиновиділення, звуження зіниць, судом, мимовільного сечовипускання, дефекації та смерті від задухи, коли втрачається контроль над дихальними м'язами. Деякі нервово-паралітичні отруйні речовини легко випаровуються, інші – спеціально розпиляються, основний шлях в організм пролягає через дихальну систему. Нервово-паралітичні речовини можуть також проникати в організм через шкіру.

Незважаючи на те, що нервово-паралітичні отруйні речовини часто називають газами, нормальний агрегатний стан для них – рідкий. Температура кипіння різна. Від + 150 ° у зарину до майже + 300 ° у речовин V-серії. Органофосфати трохи важчі і щільніші за воду з питомою вагою від 1,01 у зомана до 1,09 у зарину; розчинні в жирах, ліпідах і органічних розчинниках. VX і VR практично нерозчинні у воді, зоман – обмежено, зарин – повністю. Застосовуються нервово-паралітичні речовини також не в газовому стані, а у формі аерозолі. Тонкодисперсний аерозоль найбільш ефективний при впливі через органи дихання, грубодисперсний – через шкіру і одяг.

Донервово-паралітичних отруйних речовин відносяться похідні фосфорної і алкілфосфонових кислот загальної формули,



де R – алкіл або алкокси групи; R1 – алкокси групи, алкільна група, меркапто група, або заміщена при атомі азоту аміногрупа; X – заступник, зв'язок якого з атомом фосфору менш стійкий в порівнянні з R і R1. Це можуть бути

F, CN, ацілокси група, діалкіламіноетілмеркапто група, нітрофеноксі група, залишок заміщених фосфорної або алкілфосфонових кислот.

Класифікація нервово-паралітичних бойових отруйних речовин:

1. Серія G

Серія G була названа так, тому що вперше її синтезували науковці Німеччини. Всі сполуки в цьому класі були відкриті і синтезовані під час або одразу після Другої світової війни, на чолі з доктором Г. Шрадером. Ця серія є першою і найстарішою у сім'ї нервово-паралітичних отруйних речовин. Першою отруйною речовиною нервово-паралітичної дії був синтезований GA (табун) в 1936 році. GB (зарин) було виявлено у 1939, а потім GD (зоман) в 1944 році і, нарешті, складніший GF (циклозарин) у 1949 році.

2. Серія V

V-серія це друга сім'я нервово-паралітичних ОР що містить п'ять відомих членів: VE, VG, VM, VR та VX. Найбільш вивчений член в цій родині, VX, був синтезований у 1950-х роках у Портон Даун, Велика Британія. Інші члени у цій серії не були досконало вивчені і відомості про них обмежені. Відомо, однак, що V-серія приблизно в 10 разів більш токсична, ніж зарин (GB). Вся V-серія відноситься до стійких, це означає, що її члени не схильні до розкладання, їх важко змити і вони можуть залишатися на одязі та інших поверхнях протягом тривалих періодів часу. Можуть бути використані для розпилення на досить великій території, щоб обмежити пересування сил супротивника. Консистенція всіх членів V-серії схожа на масло, як наслідок, головний шлях до організму для них пролягає через шкіру.

3. Новичок

Новичок – сімейство фосфорорганічних (карбонімідичні галогеніди) отруйних речовин. Належить до четвертого покоління бойових отруйних речовин, створені в Радянському Союзі. Інформація про отруйну дію на людину сполук «новичок» у відкритих джерелах відсутня. Однак, наявна інформація дозволяє стверджувати, що за оптимальних умов «новичок» у 5-10 разів отруйніший за агент VX.

6.6.2 Вплив функціональних груп на токсичність органічних сполук

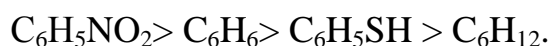
Вплив будови органічних сполук на їх токсичність можна оцінити за такими правилами. Функціональні групи, які зменшують токсичність органічних речовин: $-SH$, $-SO_3H$, $-COOH$, CH_3-CO- , C_2H_5- .

Функціональні групи які збільшують токсичність органічних речовин: $-NO_2$, $-NH_2$, $-C\equiv N$, $-CH_3$, $CH_2=CH-$, $-N=O$.

Токсичність аліфатичних вуглеводнів збільшується зі збільшенням кількості атомів карбону у ланцюгу та збільшенням його розгалуження.

Ненасичені вуглеводні більш токсичні, ніж насичені.

Наприклад, токсичність сполук зменшується в ряду:



На токсичність органічних сполук впливає взаємне розміщення функційних груп у молекулі. Так, оптично активні ізомери токсичніші за відповідні оптично неактивні. Відповідні пара-ізомери ароматичних сполук токсичніші за мета-ізомери, а мета-ізомери токсичніші за орто-ізомери.

Іншим правилом є таке: збільшення кількості метильних груп збільшує токсичність органічної сполуки. Це явище враховують при синтезі пестицидів.

Ще декілька закономірностей пов'язано із розташуванням гідроксильної групи, яка пов'язана з алкільним радикалом. Введення –ОН групи призводить до посилення паралітичної дії на клітини мозку. Первинні одноатомні спирти мають наркотичну дію, причому ця дія збільшується зі зменшенням кількості атомів карбону в ланцюгу. Це підтверджується тим фактом, що метанол є найбільш токсичним із одноатомних спиртів. Проте, разом зі збільшенням кількості гідроксильних груп у молекулі її токсичність зменшується. Наприклад, токсичність спиртів в ряду: пропанол –1; пропандіол–1,2; пропантріол–1,2,3; – зменшується.

Гідроксильна група також збільшує токсичність ароматичних сполук. Наприклад, фенол більш токсичний, ніж бензол.

На стійкість молекули в біосфері впливає кількість атомів хлору в молекулі – чим більша кількість атомів хлору, тим повільніше розкладається молекула органічної речовини. Для деяких груп речовин з'ясовано вплив елементів будови на мутагенні і канцерогенні властивості. Наприклад, для нітроаренів наявність нітрогрупи і чотирьох або шести сусідніх атомів карбону збільшує мутагенні і канцерогенні властивості.

Запитання для самоконтролю за темою 6.6

1. Що таке «небезпечні хімічні речовини»? Які ще Вам відомі терміни для таких речовин?
2. Дати характеристику небезпечних властивостей...
3. Які органічні сполуки проявляють найбільшу токсичність?
4. Які небезпечні властивості мають алкани?
5. Які ароматичні сполуки найбільш токсичні?
6. Яку особливу небезпеку представляють діоксини?
7. Які класи органічних сполук проявляють вибухонебезпечні властивості?
8. Чим обумовлена токсичність полімерних матеріалів?
9. Які існують види бойових отруйних речовин нервово-паралітичної дії?

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ ЗА РОЗДІЛОМ 6

Лабораторна робота № 8 Хімічні властивості вуглеводнів

Мета роботи: практичне знайомство з хімічними властивостями насичених і ненасичених вуглеводнів.

Теоретична частина

Вуглеводні – найпростіші органічні сполуки. Вони складаються з двох елементів – вуглецю та водню. Залежно від характеру зв'язків між атомами у вуглеводневому ланцюгу їх поділяють на **насичені**, **ненасичені** та **ароматичні**.

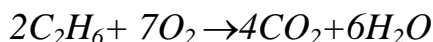
Вуглеводні, в молекулах яких атоми вуглецю зв'язані між собою простим зв'язком, а інші їх валентності насичені атомами водню, називають насиченими. **Алкани** – це різновид насичених вуглеводнів з відкритим ланцюгом. Вони утворюють гомологічний ряд із загальною формулою C_nH_{2n+2} . **Гомологічним** рядом називається послідовність подібних за своєю будовою та хімічними властивостями речовин, що відрізняються одна від одної за складом молекул на одну або декілька **гомологічних різниць** ($-CH_2-$)

Циклоалкани – насичені вуглеводні з замкненим ланцюгом. Загальна формула гомологічного ряду циклоалканів – C_nH_{2n} .

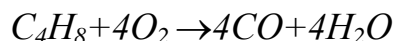
Вуглеводні, в молекулах яких атоми вуглецю зв'язані між собою кратними (подвійними або потрійними) зв'язками, називають **ненасиченими**. Найважливішими ненасиченими вуглеводнями є **етиленові** (містять один подвійний зв'язок – загальна формула C_nH_{2n}), **дієнові** (два подвійних зв'язки – загальна формула C_nH_{2n-2}), **ацетиленові** (один потрійний зв'язок – загальна формула C_nH_{2n-2}).

Ароматичні вуглеводні – це карбоциклічні вуглеводні, в молекулах яких містяться ядра **бензолу** C_6H_6 .

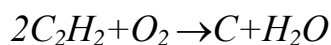
Усі вуглеводні здатні до **реакції горіння**. При повному згорянні утворюється вуглекислий газ і вода:



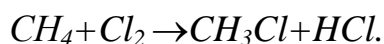
За недостатком кисню замість вуглекислого газу може утворюватися **чадний газ** (CO):



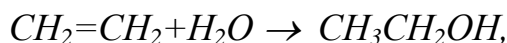
Сполуки з багатим вмістом вуглецю при горінні в повітрі згоряють не повністю – при цьому утворюється сажа (кіптяве полум'я):



Алкани – хімічно малоактивні речовини. Для них характерні реакції **заміщення**:



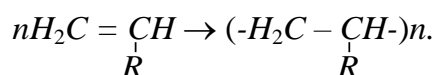
Ненасичені вуглеводні більш активні. Вони вступають в реакції *приєднання* (з галогенами, галогеноводнями, воднем, водою):



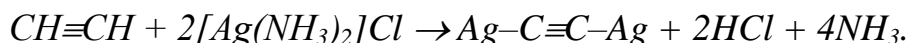
легко окиснюються:



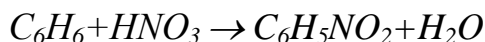
Ненасичені сполуки вступають у *реакції полімеризації*:



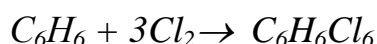
Ацетилен виявляє властивості кислот, його атоми водню можуть замінюватися на атоми металу:



За хімічними властивостями ароматичні вуглеводні відрізняються від алканів і алкенів. Найхарактернішими для них є реакції заміщення, які відбуваються з концентрованими кислотами, на відміну від алканів.



Реакції приєднання для ароматичних вуглеводнів відбуваються важче, ніж у ненасичених вуглеводнів (при підвищеній температурі, наявності каталізатора, ультрафіолетового випромінювання):



Порядок виконання роботи

Дослід 1. Добування та властивості ацетилену.

В пробірку налити 10 мл води та додати до неї шматочок карбіду кальцію. Пробірку закрити пробкою з газовідводною трубкою. Приготувати дві пробірки: одну з підкисленим розчином $KMnO_4$, а іншу з бромною водою. Пропустити газ, що виділяється, крізь розчини $KMnO_4$ і бромної води, газовідводну трубку повернути отвором догори і запалити газ, що виділяється. Звернути увагу на світимість полум'я.

Дослід 2. Горіння вуглеводнів.

В маленькі фарфорові чашечки налити 1-2 мл бензину, керосину та солярки. Підпалити ці речовини. Порівняти швидкість горіння. В таку ж чашечку покласти трохи парафіну та спробувати його запалити сірником. Сірником також запалити парафінову свічку. Яка різниця в запалюванні парафіну та парафінової свічки?

Оформлення результатів роботи

Записати рівняння реакцій, що відбуваються. В другому досліді пояснити різницю в швидкості реакцій горіння різних речовин, взявши до уваги різницю в тиску насиченої пари речовин.

Питання для письмової відповіді.

1. Сформулюйте основні положення теорії хімічної будови органічних сполук.
2. Скільки ізомерів має бутан? Написати їх формули і дати назви.
3. Які типи хімічного зв'язку існують в органічних сполуках?
4. Що таке вільні радикали? Навести приклади.
5. Що таке гомологи? Навести приклади.
6. Які формули відображають склад алканів, алкенів, алкінів? Навести приклади.
7. Які продукти утворюються при горінні вуглеводнів? Навести приклади.
8. Які реакції характерні: а) для насичених вуглеводнів; б) ненасичених вуглеводнів? Написати рівняння реакцій.

Лабораторна робота № 9

Хімічні властивості оксигенвмісних органічних сполук

Мета роботи: практичне знайомство з хімічними властивостями кисневмісних органічних сполук.

Теоретична частина

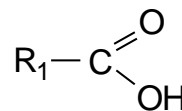
Оксигенвмісні сполуки – це похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або декілька атомів гідрогену заміщені на функційні групи, до складу яких входить один або декілька атомів оксигену, окрім функційної групи – NO_2 .

До оксигенвмісних сполук відносяться:

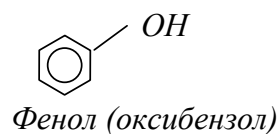
Спирти – похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або кілька атомів гідрогену заміщені на відповідну кількість гідроксильних груп – OH . Спирти називають ще *алкоголями*.

Прості ефіри (етери) – це сполуки, у молекулах яких два вуглеводневі радикали сполучені між собою атомом оксигену. Загальна формула етерів: $R - O - R^1$

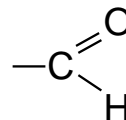
Карбонові кислоти – органічні сполуки, у складі молекул яких міститься одна або декілька карбоксильних груп:



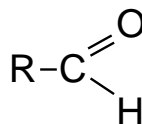
Феноли – органічні сполуки, які містять гідроксильну групу, безпосередньо сполучену з атомом карбону бензольного ядра:



Альдегіди і кетони – це клас органічних сполук, молекули яких містять *карбонільну групу* $>C=O$ (оксогрупу). Альдегіди мають функціональну альдегідну групу

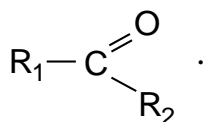


Молекули альдегідів описуються загальною формулою

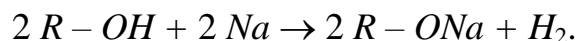


у якій R – атом водню або вуглеводневий радикал. У кетонах, в порівнянні з альдегідами, замість атому гідрогену присутні вуглеводневі радикали, які можуть бути однаковими або різними:

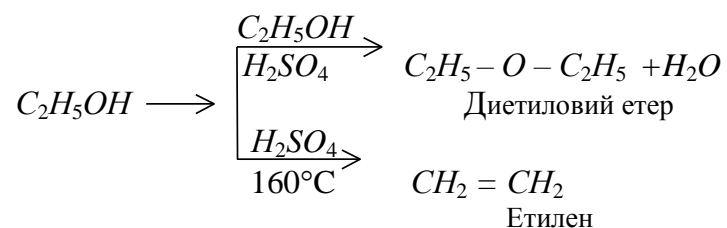
Загальна формула кетонів:



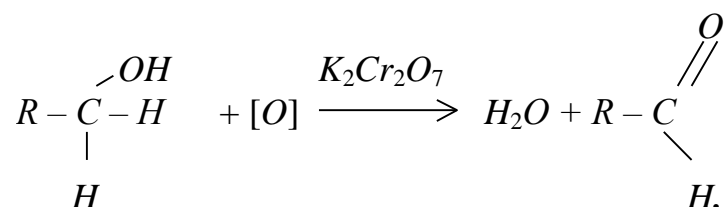
Спирти реагують з лужними металами з утворенням солей *алкоголятів*:



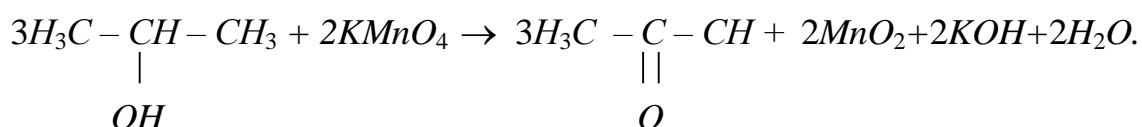
При дії водовіднімаючих засобів, в залежності від умов, спирти можуть утворювати прості ефіри (етери) або ненасичені сполуки:



Одноатомні спирти окиснюються за кімнатної температури такими окисниками, як $KMnO_4$ та хромова суміш. Первинні спирти окислюються до альдегідів:



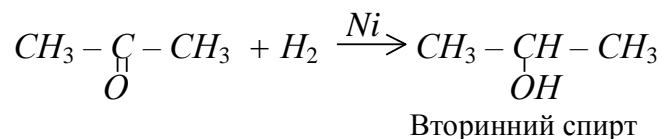
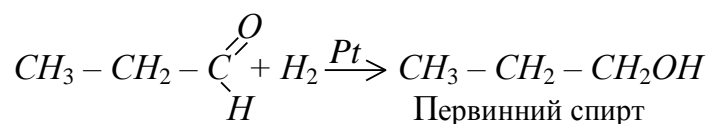
Вторинні спирти при окисленні перетворюються на кетони:



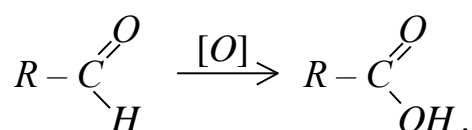
Спирти мають більшу, порівняно з насиченими вуглеводнями, схильність до самозаймання при контакті з сильними окисниками. Полум'я при горінні нижчих спиртів світиться слабо, кіптява не утворюється.

Альдегіди і кетони вступають у численні реакції приєднання до карбонільної групи, в реакції заміщення атомів гідрогену біля α - атомів карбону, в реакції конденсації і полімеризації.

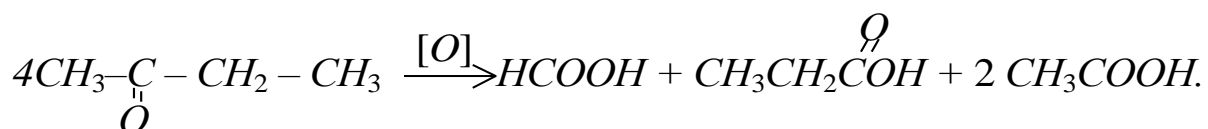
За наявності нікелевих або платинових каталізаторів альдегіди і кетони приєднують водень і відновлюються до спиртів: альдегіди – до первинних спиртів, кетони – до вторинних спиртів:



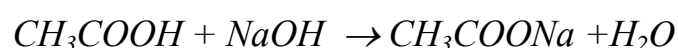
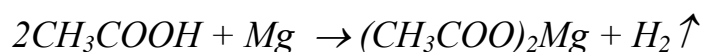
Альдегіди легко окислюються і перетворюються на відповідні карбонові кислоти. У процесі реакції зберігається кількість атомів карбону і структура ланцюга, а альдегідна група перетворюється на карбоксильну:



Окислення кетонів відбувається в жорстких умовах при тривалому нагріванні з утворенням суміші кислот:



Карбонові кислоти виявляють властивості слабких кислот:



Порядок виконання роботи

Дослід 1. Горіння кисневмісних сполук.

Змочити шматочки вати пропанолу, ацетону та гліцерину. Підпалити їх. Порівняти легкість займання та швидкість горіння у трьох випадках.

Дослід 2. Взаємодія спиртів з лужними металами.

У пробірку з 1-2 мл безводного пропанолу кинути шматок натрію. Спостерігати зміни, що відбуваються.

Дослід 3. Властивості оцтової кислоти.

У пробірку налити 2-3 мл оцтової кислоти та додати трохи магнієвих стружок. Підпалити газ, що виділяється.

Дослід 4. Окислення спиртів.

У пробірку помістити 1-2 мл спирту та додати 1 мл сірчаної кислоти. Після додати 2-3 краплі розчину $KMnO_4$. Що спостерігається?

Оформлення результатів роботи

Записати рівняння реакцій, що відбуваються. В першому досліді пояснити різницю в швидкості реакцій горіння різних речовин

Питання для письмової відповіді.

1. Які функціональні групи відповідають: а) спиртам, б) кетонам, в) карбоновим кислотам?
2. Що таке прості та складні ефіри? Як називаються реакції їх одержання?
3. Яку загальну формулу мають вуглеводи? Навести приклади декількох вуглеводів.
4. Запишіть реакцію горіння целюлози.
5. Які взаємоперетворення відбуваються при окисленні та відновленні оксигенвмісних сполук? Навести приклади.

Лабораторна робота № 10

Властивості нітрогенвмісних та елементоорганічних сполук, особливості їх горіння

Мета роботи: практичне вивчення хімічних властивостей нітрогенвмісних сполукта елементоорганічних сполук.

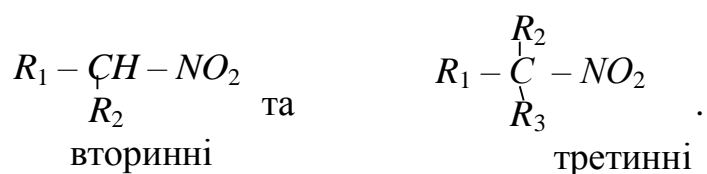
Теоретична частина

Нітрогенвмісні сполуки містять у своєму складі атоми нітрогену, які поєднані безпосередньо з атомами карбону. До основних різновидів нітрогенвмісних сполук відносять: нітросполуки, аміни, амінокислоти.

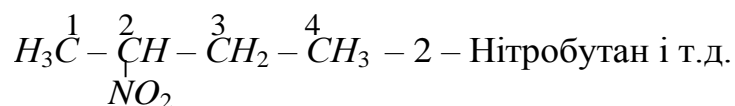
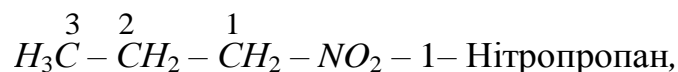
Нітросполуки - це сполуки, що містять у своєму складі одну або кілька нітрогруп – NO_2 .

Нітросполуки можна класифікувати залежно від гібридизації атома вуглецю, з яким сполучена нітрогрупа.

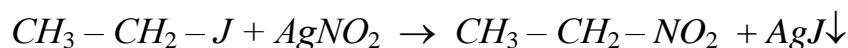
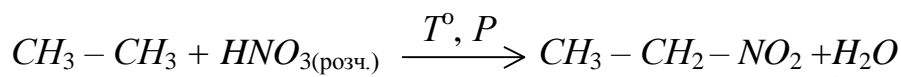
Нітроалкани, в свою чергу, поділяють на первинні $R - CH_2 - NO_2$,



Назву нітросполук за систематичною номенклатурою утворюють з назви відповідного насиченого вуглеводню, додаючи до неї префікс **нітро-**. Місцеположення нітрогрупи в молекулі зазначають цифрою. Наприклад:

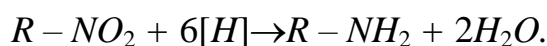


Нітросполуки аліфатичного ряду добувають нітруванням алканів, а також взаємодією йод – і бромалканів з нітритом аргентума:



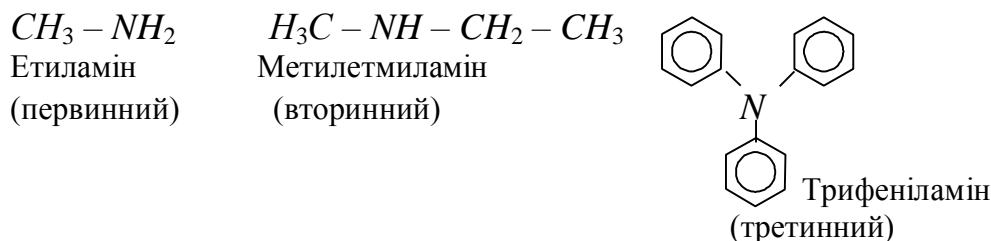
Характерною реакцією нітросполук є їх здатність до відновлення.

Відновлення нітросполук здійснюють атомарним воднем, добуваючи при цьому первинні аміни:

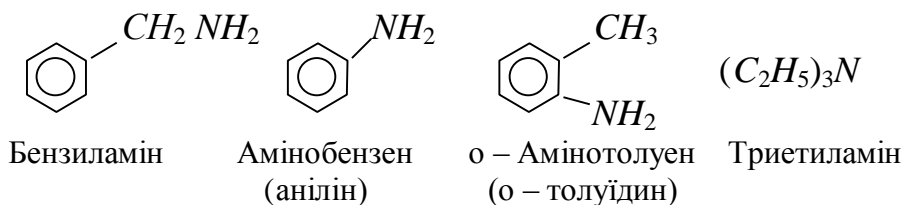


Нітроалкани використовують у техніці як розчинники, а також як вибухові речовини, а в реактивній техніці, у гумовій промисловості як вулканізатори.

Амінами називають похідні аміака, в якому один, два або три атоми гідрогену заміщені на вуглеводневий радикал. За кількістю заміщених атомів гідрогену в молекулі амоніаку розрізняють первинні, вторинні і третинні аміни:

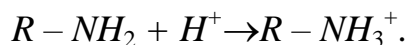


За систематичною номенклатурою назву аміну утворюють з назви відповідного вуглеводню додаванням префіксу **аміно-**. За раціональною номенклатурою назви амінів утворюють додаванням суфіксу – **амін** до назв радикалів; до того ж радикали перелічують за їх ускладненням. Для багатьох амінів використовують тривіальні назви.

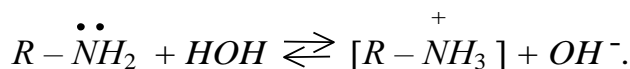


Майже всі аліфатичні аміни відрізняються характерним запахом зіпсованої риби, а діаміни мають трупний запах. Всі аміни дуже **отруйні**.

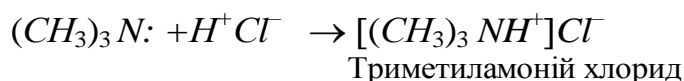
У тривалентному стані атом азоту має неподілену електронну пару, за рахунок якої він утворює донорно-акцепторний зв'язок з протоном, який має вакантну *S* – орбіталь:



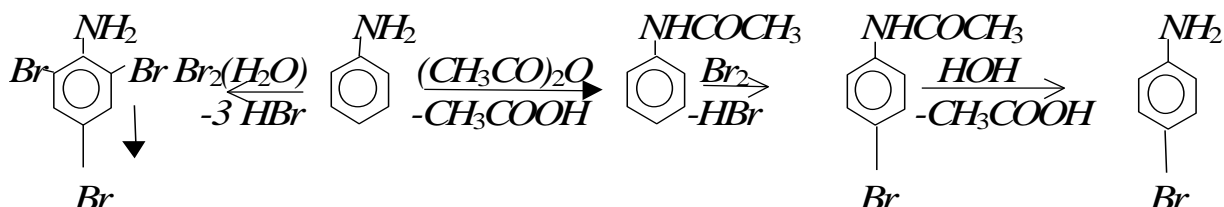
Саме з наявністю неподіленої електронної пари на атомі азоту й пов'язані основні властивості амінів. У водних розчинах амінів приєднують протон від молекули води з утворенням гідроксидів амонійних сполук:



Аліфатичні аміни реагують з кислотами з утворенням четвертинних солей амонію, але, внаслідок полярності $N \leftarrow C$ зв'язку, водневі атоми мають підвищену активність, тому іноді первинні та вторинні аміни „поводять себе” як слабкі кислоти:



Реакція з бромною водою є якісною на анілін, при цьому утворюється осад 2,4,6 – триброманіліну. Щоб добути монобромпохідне аніліну, аміногрупу спочатку ацилюють, потім ацетанілід, що утворюється при цьому, бромують з наступним гідролізом:



При горінні амінів можуть утворюватися токсичні речовини: оксиди нітрогену та синильна кислота. Аміни схильні до самозаймання при контакті з азотно-кислотними окисниками (HNO_3 , NO_2 , N_2O_4). Суміш таких речовин горить з виділенням великої кількості тепла, що дозволяє використовувати їх як компоненти ракетних палив.

Амінокислоти – це карбонові кислоти, молекули яких містять одну або декілька аміногруп. Амінокислоти – це мономери білків, які ковалентно сполучені між собою пептидними зв'язками між карбоксильною групою однієї кислоти та α - аміногрупою іншої:



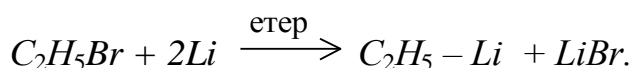
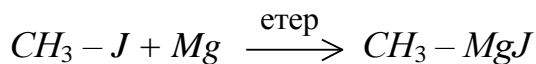
Залежно від довжини утвореного ланцюга, всі поліпептиди умовно можна розділити на пептиди (які містять від 2 до 10 амінокислот), поліпептиди (від 10 до 40 амінокислот) і білки (більше 40 амінокислот). Середня молекулярна маса білків від 4 – 5 тисяч до кількох мільйонів.

Це дуже важливий клас біологічно активних сполук. Білки наявні у вигляді головних компонентів у будь-якій формі живої матерії – мікроорганізмах, тваринах або рослинах. Білки є важливою складовою їжі людини та корму тварин. Людина потребує близько 70 г білка на добу.

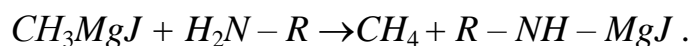
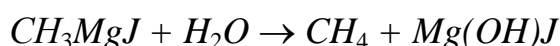
Отже, **білки** – це високомолекулярні природні полімери, що побудовані із залишків амінокислот, які сполучені між собою амідними (пептидними) зв'язками. Кожному білку притаманна властива йому амінокислотна послідовність, і вони мають складну просторову структуру, що визначає їх фізико-хімічні та біологічні властивості.

Метали з органічними сполуками утворюють *металоорганічнісполуки* з сильно полярними зв'язками. Вони нелеткі й нерозчинні в органічних розчинниках.

Більшість елементоорганічних сполук можна одержати за реакціями елементів з галогеноалкалами:



Для металоорганічних сполук характерні реакції зі сполуками, які мають активний гідроген:



За невеликим виключенням, металоорганічні сполуки токсичні для людей та тварин. Токсичність залежить від природи елементу й будови сполуки. Найбільш токсичні сполуки арсену, стибію, меркурію. Найбільш активні, з хімічної точки зору, елементоорганічні сполуки натрію, літію, калію. Вони розкладаються без плавлення при нагріванні на повітрі *самозаймаються*.

Розглянувши хімічні властивості елементоорганічних сполук, можна зробити висновок, що ці сполуки не можна гасити водою, а також діоксидом карбону

Порядок виконання роботи.

Дослід 1. Горіння нітрогенвмісних сполук.

Підпалити смужку нітроцелюлози за допомогою сірника. Звернути увагу на характер процесу горіння і колір полум'я. За допомогою сірника підпалити таблетку сухого пального (уротропіну). Порівняти характер горіння нітроцелюлози і уротропіну.

Дослід 2. Отримання триброманіліну.

В пробірку налити 0,5 мл аніліну та 1,5 мл води та добре перемішати. До суміші додати декілька крапель бромної води та енергійно струсити. Спостерігати утворення осаду.

Оформлення результатів роботи

Записати рівняння реакцій, що відбуваються. В першому досліді пояснити інтенсивність процесу горіння нітроцелюлози. Звернути увагу на те, що нітроцелюлоза – основний компонент бездимного порошку. В другому досліді зробити висновок про направляючу дію аміногрупи на атоми бромну, що заміщують атоми гідрогену в бензолному кільці (орієнтант першого чи другого роду).

Питання для письмової відповіді

1. Які сполуки відносять до нітрогенвмісних?
2. Відноситься чи ні нітроцелюлоза до нітрогенвмісних сполук?
3. Написати реакцію отримання нітроетану. Вказати умови, за яких відбуваються реакції нітрування алканів.
4. Записати рівняння реакції отримання тринітробензолу з бензолу. За яких умов відбуваються реакції нітрування ароматичних сполук.
5. Записати рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення: $CH_3 - CH_3 \xrightarrow[h\nu]{Cl_2} ? \xrightarrow{AgNO_2} ? \xrightarrow{H_2 / Pt} ?$
6. Записати рівняння реакцій за допомогою яких можна здійснити такі перетворення: $C_6H_6 \xrightarrow[H_2SO_4(конц.)]{HNO_3} ? \xrightarrow[AlCl_3]{Cl_2} ? \xrightarrow{H_2 / Pt} ? \xrightarrow{(CH_3CO)_2O} ?$

РОЗДІЛ 7 ОСНОВИ БІОГЕОХІМІЇ

Тема 7.1 Прикладні аспекти біогеохімії

Біогеохімія – один із наукових напрямів, який представляє природознавство на початку III тисячоліття н.е. Біогеохімія – наука, яка вивчає життєдіяльність організмів як провідний фактор міграції та поширення хімічних елементів на Землі. Основоположник біогеохімії В.Вернадський створенням науки відкрив новий і важливий аспект пізнання складного феномену життя. Предметом вивчення біогеохімії є процеси міграції та масообміну хімічних елементів між живими організмами та навколишнім середовищем. Теоретичною основою біогеохімії є вчення про живу речовину та біосферу, розроблене В.Вернадським.

Біогеохімія має власну понятійно-категоріальну базу, предметне поле і закономірності. Об'єктом вивчення біогеохімії є жива та нежива природа, їхній хімічний склад і структурно-функціональні взаємовпливи. Предмет сучасної біогеохімії охоплює: хімічний склад біосфери; геохімічні процеси, які відбуваються в біосфері за участю живої речовини; закономірності міграції, розподілу й нагромадження хімічних елементів у біосфері; закономірності біоіндикації довкілля; форми і механізми антропогенної деградації біосфери.

Біогеохімія покликана розв'язати багато завдань, що сприятимуть пізнанню навколишнього світу, головними з них є:

1) вивчення хімічного складу живих організмів і ролі хімічних елементів у їх розвитку; 2) дослідження шляхів і механізмів біогенної та техногенної міграції хімічних елементів;

3) побудова кількісних моделей геохімічних циклів біогенних елементів;

4) визначення ролі живих організмів різних таксономічних груп у біологічному колообігу хімічних елементів і речовин; 5) з'ясування природи і встановлення закономірностей фракціонування ізотопів живими організмами;

6) виявлення ролі живої речовини в геохімічних процесах зони гіпергенезу та в процесах вивітрювання;

7) з'ясування особливостей біогеохімічного районування та причин біогеохімічних ендемій;

8) встановлення закономірностей біоіндикації довкілля;

9) розроблення теоретичних знань і практичних рекомендацій для запобігання екологічно небезпечним наслідкам господарської діяльності людини та нейтралізації вже існуючих екологічних проблем.

Процесуальний складник біогеохімічних досліджень передбачає:

– відбір проб різних природних об'єктів для визначення їх хімічного складу;

– аналітичні дослідження по визначенню вмісту хімічних елементів та форм їх знаходження;

– математичне опрацювання результатів аналітичних досліджень: визначення статистичних параметрів, побудова графіків і діаграм, факторний та інші види математичного аналізу;

– науковий аналіз і синтез одержаних результатів: вивчення закономірностей розподілу хімічних елементів у природі, процесів їх міграції, концентрації та розсіювання, формування біогеохімічних провінцій, ролі хімічних елементів у розвитку живих організмів та ін.

Біогеохімічним знанням властиві міждисциплінарність, інтегративність та системність, що охоплює різні ієрархічні рівні організування матерії – від атомарного до біосферного. Вони відображають природничо-наукову картину світу і водночас є засобом пізнання та перетворення дійсності, сприяють формуванню розуміння проблем і механізмів функціонування біосфери в умовах антропогенного тиску, методів біогеохімічного аналізу природних об'єктів, контролю якості навколишнього середовища.

Першим напрямом практичного використання біогеохімії є створення біогеохімічних методів пошуку родовищ корисних копалин. Суть методу полягає у виявленні ділянок підвищених концентрацій утворювальних елементів у рослинах, продуктах їх метаболізму і відмирання. Ділянки підвищених концентрацій металів у рослинах мають назву біогеохімічні аномалії. Наявність аномалій дає можливість припустити наявність на глибинах покладів руд. Біогеохімічні аномалії розглядаються як ореали розсіяних рудних накопичень. Вони утворюються внаслідок залучення металів у біогеохімічний кругообіг і накопичення їх в рослинності та ґрунті. Біогеохімічні дослідження відіграли важливу роль у відкритті багатьох родовищ кольорових та рідкісних металів, уранових руд тощо. **Другий напрям** біогеохімії полягає у вивченні впливу вмісту хімічних елементів в навколишньому середовищі на організми тварин і людини.

Системи, що вивчає біогеохімія, поділяють на такі типи:

– абіогенні системи, в яких відбуваються тільки процеси механічної та фізико-хімічної міграції (наприклад, виверження вулкану, торнадо, шторм, землетрус, припливи, відпливи, танення льодовиків та ін.);

– живі організми та їх асоціації, які здійснюють біогенну міграцію хімічних елементів і речовин (наприклад, бактерії, рослини, гриби, тварини);

– біокосні системи (ґрунти, мули, ландшапти, природні води та ін.), для яких характерне взаємопроникнення живої і неживої матерії (за В. Вернадським). Найбільша біокосна система – це біосфера;

– техногенні системи (міста, підприємства, транспортні комунікації тощо), у яких відбувається неприродна (техногенна) міграція.

Тема 7.2 Міграція хімічних елементів

7.2.1 Міграція елементів у початку утворення навколишнього середовища (гіпогенна міграція)

Міграція елементів – це переміщення та перерозподіл хімічних елементів у земній корі та на її поверхні. Міграція елементів може відбуватися в рідкій фазі – у розплавах, гідротермальних розчинах, у підземних та поверхневих водах, в газовій фазі – з вулканічними газами і фумаролами (фумароли – невеликі отвори і тріщини вулканів, по яких піднімаються струминки гарячих газів (H_2O , HCl , HF , SO_2 , CO_2 , CO , H_2S , H_2 тощо) із магми і незастиглої лави), газами мінеральних джерел, нафтових родовищ і сполук, які утворюються у процесі розкладення органічних сполук і у твердій фазі (у результаті дифузії та перекристалізації). Міграційна здатність урізних елементів різна – вона залежить від природи хімічних сполук і фізикохімічних умов, в яких мігрують елементи. У результаті міграції елементів проходить винос та розсіювання одних та накопичення інших хімічних елементів, часто з утворенням промислових родовищ. У міграції елементів, яка відбувається під впливом зовнішніх процесів, велику роль відіграють біогеохімічні процеси.

Гіпогенна міграція проходить у глибині Землі при високих тисках та температурі. В цих умовах основні складові Земної кори утворюють різноманітні мінерали. Другорядні елементи, як правило, займають місце в кристалічних ґратах цих мінералів, залишкові потоки магми осаджуються у вигляді пегматитів або гідротермальних жил (решта – накопичення). Вивержені й переважно жильні породи, які складаються з великих за розміром мінералів, характеризуються підвищеним вмістом мінералів, що містять легколеткі компоненти – воду, фтор, хлор, бром тощо. Вони різноманітні за мінеральним складом, в якому поряд із головними мінералами значне місце належить мінералам рідкісних та розсіяних елементів (Li , Rb , Cs , Be , Ta , Zn , U , Se тощо). Концентрація легколетких, рідкісних та розсіяних елементів у пегматитах іноді в сотні разів вища, ніж у материнських породах або гідротермальних жилах, які дуже багаті на різноманітні домішкові елементи. Така сама послідовність у міграції спостерігається при переході сформованих мінералів в рідку фазу у результаті підвищення температури. Міграція і перенесення елементів у первинному навколишньому середовищі відомі як процеси первинного розсіювання. Причому елементи концентрувались у певних геологічних формаціях, що сприяло утворенню руд.

З погляду геохімії елементи поділяють на три групи:

I – сидерофільні концентруються у залізистих відкладеннях і в залізоні-келевому ядрі Землі – залізо, нікель, хром, кобальт і платинові метали;

II – халькофільні концентруються у сульфідних породах – сурма, миш'як, кадмій, мідь, свинець, ртуть, срібло і цинк;

III – літофільні – лужні метали, магній, кальцій, хром і ванадій, споріднені з силікатами.

7.2.2 Міграція елементів у сформованому навколишньому середовищі (супергенна міграція)

Супергенна міграція при вторинному розсіюванні в зовнішньому навколишньому середовищі відіграє важливу роль у розподілі елементів у ґрунтах і проходить в умовах низьких температур і тиску. На рухомість впливає ряд факторів, в тому числі рН і стійкість до руйнування мінералів. Останнє може бути викликане механічними, фізичними, хімічними та біологічними факторами. У природі практично не існує рівноваги між рухомою та нерухомою фазами. Коефіцієнт водної міграції характеризує рухомість певного елемента у воді:

$$K = \frac{100 \cdot m}{a \cdot N},$$

де 100 – коефіцієнт перерахунку; m – вміст елемента у природних водах, млн-1; a – вміст мінералів у воді, %; N – вміст елемента у гірських породах, %.

7.2.3 Третинна міграція елементів

Крім природного відносно високого вмісту мікроелементів, локалізовані біогеохімічні райони можуть виникати і у результаті життєдіяльності людини. При цьому проходить лише перерозподіл елементів, вже присутніх у земній корі, оскільки елементи створити або зруйнувати неможливо, можна виділити будь-який метал, який міститься на певній території у великих кількостях, і перерозподілити його в навколишньому середовищі до вмісту, який може чинити шкідливий вплив на останнє. Класичним прикладом є добування свинцю з послідувачим розсіюванням його у довкіллі у результаті діяльності підприємств важкої індустрії та двигунів внутрішнього згоряння. Тобто утворюється новий шлях розсіювання хімічних елементів. Це є третинне розсіювання.

7.2.4 Біогенна міграція хімічних елементів

Біогенна міграція хімічних елементів – це переміщення хімічних елементів у біосфері за участю мікроорганізмів, рослин та тварин. За Вернадським, робота живої речовини у біосфері (біогенна міграція) може проявлятися у двох основних формах: хімічній (біохімічній) – I тип геологічної діяльності; механічній – II тип геологічної діяльності. Геологічна діяльність I типу – побудова тіла організмів і перетравлювання їжі – є важливішою за II тип. За Енгельсом – життя є спосіб існування білкових тіл, суттєвим моментом якого є постійний обмін речовини з навколишньою природою, причому з припиненням цього обміну припиняється і життя. Геологічна діяльність II типу – механічна – проявляється в наземних екосистемах з добре розвиненим ґрунтовим покривом, який дає тваринам можливість створювати глибокі укриття (гніздові камери термітів розташовані на висоті 2–4 м від поверхні). До біогенної міграції II типу можна зарахувати і переміщення самої живої речовини – сезонні перельоти птахів і переміщення тварин в пошуках їжі, масові міграції

тварин тощо. Ці форми руху живого викликають і транспортування небіогенної речовини. Для розуміння роботи, що її здійснює жива речовина у біосфері, дуже важливими є три основних положення, які В. Вернадський назвав біогеохімічними принципами: I принцип – біогенна міграція атомів хімічних елементів у біосфері завжди прямує до максимального свого проявлення; II принцип – еволюція видів у ході геологічного часу, яка призводить до створення форм життя, стійких у біосфері, іде в напрямі збільшення біогенної міграції атомів біосфери або в іншому формулюванні – у процесі еволюції видів виживають ті організми, які своєю життєдіяльністю збільшують біогенну геохімічну енергію; III принцип – заселення планети протягом всього геологічного часу мало відбуватись максимально можливо для всієї живої речовини, яка тоді існувала. Відомо понад 15 елементів, які відіграють універсальну роль у живленні рослин та тварин – кальцій, мідь, хлор, фтор, йод, залізо, магній, марганець, молібден, азот, фосфор, калій, натрій, сірка, цинк, а також кисень та водень. Кобальт і селен значно впливають на розвиток тварин, бор специфічно діє на рослини.

Тема 7.3. Роль хімічних елементів у живих організмах

Живі організми складаються з понад 80 хімічних елементів, проте одні елементи необхідні живим організмам у великих кількостях, інші – в мізерних. У складі живої речовини міститься 65–70 % кисню і 10 % водню. На частку решти 70 хімічних елементів припадає лише 20–25 %. Серед них переважають три елементи – вуглець, азот і кальцій (1–10 %). Сірки, 17 фосфору, калію та кремнію в живих організмах не більше 1 %, а таких елементів, як залізо, хлор, алюміній, натрій і магній всього 0,1–0,01 %. Хімічний склад тварин і рослин неоднаковий: в організмах тварин накопичується більше, ніж в рослинах N, P, S, C, Ca, і менше Si, Al, Mn. Кисню в рослинах міститься більше, ніж в літосфері в 1,1 – 1,5 раза, азоту – в кілька разів, вуглецю і водню – у десятки разів; Ca, Mg, I, Cu, Mo – в десятки, Na, Ba, Mg, Al, Si – в сотні разів. В організмах тварин порівняно з літосферою N, C, H у десятки разів більше, P і S – у кілька разів, O – в 1,1 – 1,5 раза. Водночас в організмах тварин порівняно з літосферою менше Ca, Na, K – у кілька разів, Zn, Br, Mg, Al – в десятки, Pb, Cu, F, Fe, B – у сотні, Mn – у тисячі, Si, Ti, Al – у десятки тисяч. Неоднорідність хімічного складу різних тваринних організмів пов'язана з неоднаковим споживанням ними хімічних елементів, біологічну роль яких визначає не стільки їх кількісний вміст в організмі, скільки ступінь активної участі у процесах створення органічної речовини. Організми акумулюють в основному 11 хімічних елементів: O, C, H, N, K, P, Mg, S, Li, Na. В. Гольдшмідт, а потім О.Ферсман констатували, що виникнення життя на Землі й подальше її існування неможливі без 17 хімічних елементів (біофілів): C, H, O, N, P, S, Si, I, B, Ca, Mg, K, Na, V, Mn, Fe, Cu. Відношення концентрації елементів в живій речовині до кларку О.Перельман назвав біофільністю елементів. Кларк елемента – це число, яке виражає середній вміст хімічного елемента у земній корі, гідросфері, Землі в цілому, космічних тілах тощо. Найбільша біофільність вуглецю – 7800, біофільність азоту – 160, водню – 70, кисню – 1,5, хлору – 1,3, фосфору – 0,75, сірки – 1. Б.Полинов всі хімічні елементи залежно від їх ролі у живій речовині й біологічному кругообігу поділив на дві великі групи – органогени і домішки. До органогенів він відніс 21 елемент; які у свою чергу, поділив на абсолютні і спеціальні. Абсолютні органогени – це 8 життєво необхідних елементів, без яких неможливе існування життя в жодній формі (O, H, C, N, Mg, K, P, S). 18 Спеціальні органогени – 13 елементів необхідних багатьом, але не всім організмам (Si, Na, Ca, Fe, Si, F, Mn, Se, B, Zn, Cu, Br, I). До домішок відносять хімічні елементи, кількість яких у процесі еволюції організмів не залишалось постійним. Це пов'язано з тим, що у процесі розвитку реакцій пристосування роль хімічних елементів змінювалось. Всі домішки Б.Полинов поділив на дві групи: Екологічні – хімічні елементи, які у процесі вивітрювання гірських порід переходять у розчини за винятком K, Na, Li, Rb; Абсолютні – хімічні елементи, які не тільки не потрібні рослинам, й не накопичуються в їх організмах як домішки. Вони, як правило, не за-

тримуються в рослинах, а виводяться в навколишнє середовище (аргон, ксенон, неон, гелій тощо). Проте існує думка, що в природі немає хімічних елементів, які б можна було відносити до абсолютних домішок. Отже, біологічна роль різних хімічних елементів різна.

7.3.1 Інтенсивність біологічного поглинання

Захоплення розсіяних елементів-рослинністю залежить до особливої форми руху – біологічної міграції. Враховуючи неоднакове фізіологічне значення різних елементів, можна припустити, що інтенсивність їх залучення в цей процес неоднакова. Для оцінки інтенсивності біологічного поглинання елемента слід порівняти його вміст у рослинах і у джерелі, з якого цей елемент надходить. Участь кожного хімічного елемента у біологічному кругообігу характеризує *коефіцієнт біологічного поглинання* (КБП), який є відношенням вмісту елемента в золі сухої біомаси до його вмісту в гірських породах. Всі елементи за інтенсивністю біологічного поглинання можна поділити на дві групи. До першої належать ті, концентрація яких у золі більша, ніж у земній корі. Особливо активно захоплюється бор, бром, йод, цинк і срібло (КБП > 10).

Для значної частини елементів КБП < 10, але більше за одиницю – мідь, молібден, марганець, стронцій, свинець, кобальт, нікель тощо. Їх важлива фізіологічна роль чітко не встановлена або припускається.

Активно поглинається ртуть, селен, миш'як і деякі інші елементи, токсичні для тварин навіть у невеликих кількостях. До другої групи належать елементи з низькою інтенсивністю поглинання, які мають КБП менше за одиницю. Деякі з них присутні у земній корі переважно в формах, важко доступних для рослин (галій, цирконій, титан, лантан), інші – токсичні й тому поглинаються обмежено (фтор, уран). Ступінь інтенсивності поглинання хімічного елемента прямо пропорційна коефіцієнту біологічного поглинання. Її розраховують за формулою

$$A_x = x / P_x,$$

де x – вміст хімічного елемента в золі рослин; P_x – вміст хімічного елемента в гірській породі або ґрунті, на якому росте рослина.

Різні хімічні елементи поглинаються рослинами з різною інтенсивністю, тому їхній КБП різний. За значенням КБП всі хімічні елементи поділяють на чотири групи:

- 1) енергійного накопичення – елементи КБП яких перевищує 10 (P, S, Cl, Br, I);
- 2) сильного накопичення – елементи КБП яких коливається від 1 до 10 (Ca, K, Mg, Zn, B, Si, Sr);
- 3) слабого накопичення і середнього захоплення елементи КБП яких менше 1 (Mn, F, Ba, N, Cu, Co, Pb, Sn, As, No, Hg, Ag, V);

4) слабого захвату – елементи КБП яких менше 0,1 (Si, Al, Fe, Ti, Sr, Li, Ta, Bi, Cd, Nb тощо).

Інтенсивність біологічного поглинання розсіяних елементів не залежить від їх вмісту у земній корі. Наприклад, цирконію в гранітному шарі континентів у кілька разів більше, ніж цинку, але інтенсивність біологічного поглинання цирконію в 13 разів менша. Незначна участь цирконію у біологічних процесах пояснюється перевагою форм, важко доступних для рослин.

Інтенсивність поглинання різна для зональних типів рослинності й має видові особливості. Елементи із значеннями КБП, не набагато більшими або меншими за одиницю можуть переходити з першої групи в другу, і навпаки. Наймінливіші числові значення КБП має стронцій: в одних рослинах його КБП опускається до 0,1 і нижче, в інших досягає 20–30. Інтенсивність біологічного поглинання розсіяних елементів змінюється не тільки в зональних типах рослинності рівнин, і за вертикальними поясами рослинності гірських районів. А.Ковалевський (1974, 1975 рр.) припустив, що в одних рослинах (певних органах чи тканинах) концентрація мікроелементів може зростати до безмежності. При цьому накопичення елемента спочатку стимулює життєдіяльність рослин, а далі пригнічує її продуктивність і, як наслідок, призводить до її загибелі. В інших рослинах з досягненням певного рівня концентрації елементів починають діяти механізми, які перешкоджають їх подальшому поглинанню. Ці граничні рівні названо фізіологічними бар'єрами поглинання – бар'єрними та безбар'єрними типами поглинання.

7.3.2 Геохімія і фізіологічна роль макроелементів

До макроелементів належать ті хімічні елементи, вміст яких у живих організмах перевищує 1-10 % (O, H, C, N, Ca, S, P, Si, Mg, Fe, Na, Cl, Al). **Вуглець** – не метал. У природі зустрічається в складі різноманітних сполук (CO_2 , CH_4 , CaCO_3 , Na_2CO_3) у рідкому, газуватому та твердому станах. Активний хімічний елемент входить до складу різноманітних сполук кількістю до кількох сотень тисяч. **Кисень** – газ з надзвичайно високою реакційною здатністю, легко вступає в реакції з різними елементами, разом із вуглецем і воднем становить основу біологічного циклу. Живі організми споживають його під час дихання і мінерального живлення. Нестача кисню знижує поглинання елементів живлення, а його відсутність спричиняє у живих організмах порушення обміну речовин і некроз. За участю кисню проходять процеси гниття, горіння, тобто кінцеві процеси біологічного кругообігу з вивільненням зольних елементів. Метали, що утворюють у сполуки з киснем, за активністю можна розташувати у такий ряд: $\text{K} < \text{Na} < \text{Ca} < \text{Mg} < \text{Al} < \text{Zn} < \text{Fe}$. У літосфері кисень найщільніше зв'язаний з кремнієм. **Водень** – газ. На частку сполук водню у земній корі припадає 0,99 % (за масою). У тваринних організмах водню в середньому 9,4 %, у рослинних – 6,5 %, у гумусі ґрунтів – 5 % від маси сухої речовини. У вільному стані водень – газ, зустрічається тільки в верхніх шарах атмосфери. В літосфері присутній у вигляді вуглеводів (нафта, вугілля, газ), води, як вільної, так і зв'язаної (в кристалічних структурах мінералів). Як і вуглець та кисень, водень

входить до складу всіх органічних сполук. Бере активну участь у біологічних процесах гідролізу, синтезу, відновлення. Основним джерелом водню для синтезу органічних сполук є вода. Водень відіграє важливу роль у житті тварин і рослин. Іони водню зумовлюють кислотність ґрунтів, входять до складу ґрунтового поглинального комплексу. Водень має високу рухомість, бере участь у обміні речовин в клітинах живих організмів, впливає на процеси надходження різних аніонів та катіонів у рослини з живильного середовища.

Азот – газ. У вільному стані міститься тільки в атмосфері (78,09 %). Інертний хімічний елемент; лише 1 % загальної кількості азоту перебуває у зв'язаному стані в складі кам'яного вугілля, бітумів, нафти, селітри тощо. У живих організмах входить до складу амінокислот, білків, нуклеїнових кислот, хлорофілу, алкалоїдів. **Фосфор** – металоїд. Відіграє важливу роль в обміні речовин організмів. Без фосфору неможливі азотний та вуглеводневий обмін. В живих організмах фосфору міститься 0,1 – 0,5 %, у літосфері – від 0,1 до 1 %. Кларк фосфору дорівнює $9,3 \cdot 10^{-2}$ %; його КБП > 100. Фосфор входить до складу крові (0,12–0,17)%, м'язів (0,22–0,27) %, тканин мозку (0,38 %), зубної емалі (17 %). Він є складовою нуклеїнових кислот, ферментів, бере участь у енергетичному обміні та інших процесах, які проходять у клітинах організмів. Нестача фосфору може викликати рахіт, ламкість кісток тощо. У харчовому раціоні слід підтримувати співвідношення між фосфором і кальцієм 1:1,3. У природі таке співвідношення спостерігається тільки в материнському молоці. **Калій** – метал. Має не менш важливе значення в житті живих організмів, ніж фосфор. Його вміст в них 0,1 %. У рослинах калію в кілька разів менше, ніж в літосфері. Кларк калію дорівнює 2,5 %; КБП > 10. Калій – один з основних елементів живлення рослин. Він бере активну участь у ряді біохімічних процесів. Іони калію впливають на катіонний обмін речовин. Концентрація цих катіонів у середині клітин менша, ніж у міжклітинному середовищі. Різниця концентрацій іонів натрію і калію в клітині й міжклітинному середовищі стає причиною виникнення мембранного потенціалу між внутрішнім та зовнішнім середовищами клітин. Завдяки цьому потенціалу в організмах здійснюються важливі процеси – передаються нервові імпульси. **Сірка** – металоїд. Типовий біофіл. Вміст сірки в рослинах у 10 разів вища, ніж в літосфері. У живій речовині сірки міститься 0,1 %. Кларк сірки дорівнює $4,7 \cdot 10^{-2}$ %; КБП – від одиниць до десятків одиниць.

У рослинах сірка зустрічається в основному у вигляді сульфатів і ефірів сірчаної кислоти. Входить до складу білків, цистину, цистеїну, вітамінів групи В; активний учасник різних біохімічних процесів, особливо азотного обміну та синтезу білків. Кальцій – метал. Бере участь у процесах обміну в живих організмах. Середній вміст кальцію в живій речовині 0,1 %. Кларк кальцію в літосфері дорівнює 2,96 %; КБП – 1–10. У живих організмах на частку кальцію припадає близько 1,5 % від їх маси. Кальцій входить до складу кісток, скелету, зубів, крові; він необхідний для нормальної діяльності серцево-судинної, нервової і м'язової систем. Нестача кальцію призводить до зниження згортання крові, міцності кісток. **Магній** – метал. Середній вміст магнію в

живій речовині 0,1–0,01 %. Кларк магнію в літосфері становить 1,87 %; КБП – від 1 до 10. У рослинах входить до складу хлорофілу, каротину, фітину тощо. Типовий біофіл. Бере участь у багатьох біохімічних процесах.

Алюміній – метал. У живих організмах містить 0,1–0,01 %. Кларк алюмінію в літосфері дорівнює 8,05 %; КБП – 0,1–0,01, у рослинах алюмінію міститься менше 0,02 %. Встановлено, що без алюмінію не може розвиватись багато рослин, однак його фізіологічна роль не зовсім зрозуміла. Є рослини, які не здатні плодоносити за відсутності алюмінію. Для деяких він є стимулятором росту. Деякі рослини поглинають алюміній в більших кількостях, ніж такі біофіли, як фосфор та магній. О. Виноградов відніс алюміній до макроелементів, оскільки в живій речовині він міститься у такій кількості, як і інші макроелементи. Деякі дослідники не вважають алюміній ні біофілом, ні органом, вважаючи, що він не відіграє жодної ролі в житті рослин. **Залізо** – метал. У живих організмах міститься 0,1–0,01 %. Кларк заліза в літосфері дорівнює 4,85 %; КБП – 0,1–0,01. Як і алюміній, залізо іноді відносять до мікроелементів. Воно входить до складу металоферментів і поводить себе як мікроелемент. Однак залізо належить до групи макроелементів, оскільки в живій речовині його міститься стільки, скільки й інших макроелементів.

Бере участь в утворенні гемоглобіну, у рослинах – хлорофілу. За активністю у біохімічних процесах віднесено до біокаталізаторів, тому деякі дослідники відносять його до мікроелементів. В рослинах залізо перебуває у малорухомих формах, однак внаслідок зміни валентності, воно бере участь в окисно-відновних реакціях. З ґрунту залізо надходить до рослин у вигляді хелатів, де воно перебуває у рухомій двовалентній формі; у разі накопичення високих концентрацій може діяти токсично. Залізо, мідь та марганець як елементи зі змінною валентністю здатні чинити вплив на стан середовища (його окисно-відновний потенціал). Залізо входить до складу еритроцитів крові, бере участь у використанні кисню повітря для процесів окиснення. Іони заліза в складі гемоглобіну крові є переносниками кисню з легенів в усі органи живого організму. В крові заліза міститься в кількості 0,05 % до маси організму.

Кремній – металоїд. Входить до складу живих організмів у кількості 0,1 %. Кларк кремнію в літосфері дорівнює 29,52 %. Після кисню – найбільш поширений у земній корі. У рослинах накопичується в стінках клітин. У деяких рослинах акумулюється 1,5–2 %, КБП кремнію 0,1–0,01. Фізіологічна роль до кінця не визначена, однак відомо, що всі рослини потребують кремнію. Кремнієва кислота зв'язує надлишкову концентрацію алюмінію, чим запобігає його токсичній дії, підсилює надходження в рослини іонів фосфорної кислоти. Нестача кремнію призводить до надлишкового накопичення заліза та марганцю. Натрій і кальцій знижують вміст кремнію в рослинах. Натрій – метал. Вміст у рослинах 0,001–4 %; фізіологічна роль до кінця не вивчена. На більшість рослин, за винятком цукрового буряку, у підвищених концентраціях діє токсично. У тваринних організмах міститься 0,2 % натрію; локалізується в зовнішньоклітинній рідині, виконуючи роль регулятора обміну води між клітиною та рідкою частиною крові, підтримуючи осмотичний тиск плазми крові.

7.3.3 Геохімія і фізіологічна роль мікроелементів

До мікроелементів належать елементи, вміст яких у живих організмах не перевищує 10-2 %. Проте, такий розподіл умовний: ряд елементів поглинаються більшістю організмів в менших кількостях, тоді як деякі організми накопичують їх в кількостях більших за 10-2 %. Тому в поняття “мікроелемент” вкладається не тільки його кількісний вміст в живих організмах, а і роль у перебігу біохімічних процесів. Такий принцип привів до того, що деякі елементи можуть бути віднесені як до мікро-, так і до макроелементів. Таких елементів небагато, їх фізіологічна роль в окремих випадках значна, тому вони поглинаються в більших, ніж 10-2 % кількостях. Мікроелементи беруть активну участь у процесах дихання, фотосинтезу, синтезу білків, білковому і вуглеводному обміні, кровотворенні, синтезі гумусу тощо. Як правило, один мікроелемент виконує кілька функцій. Крім цього, одну і ту саму фізіологічну функцію можуть виконувати різні мікроелементи, тобто вони можуть заміщати один одного. Самі організми вибагливі до: певної концентрації мікроелементів в середовищі існування; співвідношення між мікроелементами, що поглинаються; формами сполук, в яких перебувають мікроелементи в середовищі мешкання. Недодержання однієї з цих вимог призводить до порушення різних біохімічних процесів. Підвищення або дуже низькі концентрації мікроелементів у середовищі мешкання можуть спричинити ендемічні захворювання. У рослинах мікроелементи входять до складу метало ферментів. Мікроелементами, фізіологічна роль яких досить добре відома є В, Мп, Сu, І, Ні, Мо, Zn, So.

Марганець – метал. Середній вміст у рослинах дорівнює 10-1 %. Його кларк – 16-1 %; КБП – в межах від 1,0 до 100. У клітинах рослин марганцю міститься найбільше в цитоплазмі. Він входить до складу багатьох ферментів, хлорофілу, активізує їх утворення, бере участь у процесах фотосинтезу, дихання, в азотному і нуклеїновому обміні. Відіграє важливу роль у підтриманні в клітинах рослин необхідних окисно-відновних умов, оскільки характеризується високим значенням окисно-відновного потенціалу. Особливо важливе співвідношення між марганцем та залізом. У присутності марганцю залізо окиснюється і випадає в осад, але це можливо тільки при певному співвідношенні між двома елементами. Якщо це співвідношення порушується, то дія заліза може бути двоякою: а) при нестачі марганцю воно накопичуватиметься у вигляді Fe (II) і може досягти токсичних концентрацій; б) при надлишку марганцю Fe (II) переходить у Fe (III), що накопичується у вигляді органофосфорного заліза, і рослини відчувають нестачу заліза. Марганець перебуває у ґрунтах в дво-, три- та чотиривалентному станах. Проходячи цикл біологічного кругообігу, марганець переходить з двовалентної форми у чотиривалентну. Перейшовши вдвовалентну, він знову поглинається рослинами. У ґрунтах зустрічається у вигляді солей, оксидів, гідроксидів, органічних сполук та фосфатів. **Бор** – метал. Середній вміст у рослинах 10-3 – 10-4 %. Його кларк дорівнює 1,2·10-3 %, КБП 1 – 10. Належить до елементів, які активно накопичуються рослинами. Він не входить до складу ферментів і не є їхнім

активатором. За відсутності бора рослини не дають нащадків, за нестачі – відмирають точки росту, з'являється некроз тканин, що веде до їх загибелі; надлишок призводить до засихання листя, пригнічення росту та зниження продуктивності. Роль бору в житті рослин пов'язується з вуглеводним та нуклеїновим обміном, процесами дихання та фотосинтезу. Тварини і гриби бор не поглинають. У ґрунтах бор утворює біологічні сполуки, зв'язані в основному з гідроксидами алюмінію та заліза. Мідь – метал. У рослинах міді міститься на порядок більше, ніж у літосфері – 10-2 %, мідь належить до групи слабого накопичення. Кларк міді в літосфері дорівнює $4,7 \cdot 10^{-3}$ %; КБП становить 1,1 – 0,1. У природі зустрічається в одно- та двовалентному станах.

Мідь – типовий хімічний елемент, який входить до складу металоферментів, бере участь в утворенні 19 ферментів, а також у процесах дихання, фотосинтезу, біосинтезу хлорофілу, засвоєння молекулярного азоту. Поряд з марганцем та залізом йому належить центральне місце в регулюванні окисно-відновних реакцій. Мідь впливає на поведінку інших елементів, наприклад від наявності міді залежить засвоюваність заліза, кальцію, фосфору.

Цинк – метал. У рослинах його в середньому 1·10⁻² %. В організмі тварин вміст цинку коливається від 30 до 90 мг на 1 кг маси. У крові – 9 мг/л. Бере участь у багатьох біохімічних процесах. Його особливістю є низька хімічна активність, тому він незначною мірою залучається у вторинний кругообіг. Відомо 39 цинковмісних ферментів, з них лише два виділені з вищих рослин та сім – з нижчих. У рослинах цинк бере участь у внутрішньоклітинному регулюванні. Більш за все цинку в насінні рослин. Багаті на цинк зерно, буряк, помідори, ікра; мало його у молоці (0,0003 %). Цинк у живих організмах входить до складу багатьох ферментів, гормонів, еритроцитів; його фізіологічна роль порівнюється до заліза. Він сприяє виділенню з організму двооксиду вуглецю, впливає на розвиток і функцію статевих залоз і підшлункової залози.

Молібден – метал. Середній вміст у рослинах – 10⁻⁴ – 10⁻³ %, в ґрунтах – від 0,2 до 7,5 мг на кг. Кларк молібдену складає $1,1 \cdot 10^{-4}$ %; КБП – 1. Рослини поглинають молібден у меншій кількості, ніж інші мікроелементи. Особливо необхідний бобовим рослинам, накопичується в листках, іноді в стеблах. Нестача молібдену призводить до зниження хлорофілу в рослинах, скручування листя, зниження здатності утворювати суцвіття тощо. Встановлено антагонізм молібдену і алюмінію. На кислих ґрунтах молібден проявляє захисні властивості проти підвищення концентрації алюмінію, при якій він стає токсичним.

Кобальт – метал. Входить до складу всіх рослин. Середній вміст його в золі $4 \cdot 10^{-4}$ %, у сухій речовині – від 0,05 до 11,6 мг/кг. У ґрунтах кобальту 0,4 – 4 мг/кг, в тому числі доступного до засвоєння – 0,12 – 3 мг/кг. Кларк кобальту в літосфері дорівнює $1,8 \cdot 10^{-3}$ %; КБП – 0,1. Кобальт – типовий розсіяний елемент, у природі зустрічається у вигляді основ з миш'яком, сіркою та киснем. У живих організмах кобальту в сотні разів менше, ніж заліза, але його фізіологічна роль не менша. У мікроелементах він необхідний для життєдіяльності клубенькових бактерій, бере участь в утворенні металоферментів. Найактивніший у біохімічних процесах людини і тварин. Кобальт бере участь

в утворенні і входить до складу вітаміну В12. У рослинах кобальт накопичується в основному в генеративних органах.

Йод – твердий галоген (металоїд). На суші зустрічається надзвичайно рідко. Мінералів, багатих на йод, відомо мало. Кларк йоду в літосфері дорівнює $4 \cdot 10^{-5}$ %. Типовий розсіяний елемент, бере активну участь у кругообігу речовин. Вимиваючись із гірських порід, йод акумулюється в морській воді й концентрується в живих організмах. У деяких коралах та губках він накопичується до 8,5 %. Найбагатші на йод устриці, креветки, морські риби. В 1 л морської води 20 – 30 мг, а в 1 т морської капусти – 5 кг йоду. В 1 м³ повітря над океаном йоду міститься 0,01 мг, над континентами – 0,0001 мг. Фізіологічна роль йоду для рослин до кінця не зрозуміла. Він стимулює їхній розвиток, регулює окисно-відновні процеси, знижує токсичність міді, є антагоністом хлору і відіграє важливу роль у житті тварин і людини. У крові людини зберігається стала концентрація йоду (10^{-5} – 10^{-6}) %, яка називається йодним дзеркалом крові. В організмі людини близько 25 мг йоду, більше половини якого міститься у щитовидній залозі. **Фтор** – галоген (металоїд) – енергійний окисник. У природі найпоширеніший у вигляді фториду кальцію. Кларк у літосфері становить $6,6 \cdot 10^{-2}$ %. Деякі рослини накопичують фтор у значних кількостях (приміром, у петрушці 32, в чаї 75 – 100 мг/кг). Здебільшого сполуки фтору, особливо у високих концентраціях, токсичні як для рослин, так і тваринних організмів. Вміст фтору у повітрі в кількості 0,0008 г/ м³ смертельний для людини, однак в малих дозах він необхідний живим організмам (по 1 – 1,5 мг на добу). Фтор входить до складу емалі зубів, де вміст його досягає 0,02 %. Інші мікроелементи. Встановлено, що багатьом рослинам необхідні й інші елементи – миш'як, титан, хром, нікель, олово. Поглинаються вони в надзвичайно малих кількостях, і їхня фізіологічна роль поки що не з'ясована.

Завдання для самоконтролю за розділом 7

1. Що вивчає біогеохімія? В чому полягає практичне значення біогеохімії?
2. Охарактеризуйте основний хімічний склад живих організмів.
3. З чим пов'язана неоднорідність хімічного складу живих організмів?
4. Що таке міграція хімічних елементів?
5. Чим визначається біологічна роль хімічних елементів?
6. Які елементи відносять до абсолютних і спеціальних органогенів?
7. Які хімічні елементи відносять до макроелементів?
8. Охарактеризуйте суть поняття “коефіцієнт біологічного поглинання”.
9. Охарактеризуйте розподіл хімічних елементів за значенням КБП.
10. Охарактеризуйте фізіологічну роль вуглецю, кисню та водню.
11. Охарактеризуйте фізіологічну роль азоту та фосфору.
12. Охарактеризуйте фізіологічну роль алюмінію, заліза та кремнію.
13. Які елементи віднесені до мікроелементів?
14. У чому полягає суть принципу розподілу на мікро та макроелементи?
15. Охарактеризуйте фізіологічну роль основних мікроелементів.

ДОДАТКИ

Таблиця 1 – Значення деяких фізико-хімічних констант

№ п/п	Константа	позна-чення	значення
1	Швидкість світла	c	$3 \cdot 10^8$ м/с
2	Стала Планка	h	$6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж с
3	Стала Авогадро	N_A	$6,02 \cdot 10^{23}$ моль ⁻¹
4	Стала Фарадея	F	$9,65 \cdot 10^4$ Кл/моль
5	Газова стала	R	$8,314$ Дж/(моль·К)
6	Атомна одиниця маси	$a.o.m.$	$1,66 \cdot 10^{-26}$
7	Молярний об'єм	V_M^0	$22,4$ л/моль
8	Елементарний заряд	e	$1,60 \cdot 10^{-19}$ Кл
9	Маса електрона	m_e	$9,1 \cdot 10^{-31}$ кг

Таблиця 2 – Значення електронегативностей елементів за Полингом)

№ п/п	Елемент	ЭН	№ п/п	Елемент	ЭН
1.	Li	1.0	17.	Cl	3.0
2.	Be	1.5	18.	K	0.8
3.	B	2.0	19.	Ca	1.0
4.	C	2.5	20.	Sc	1.3
5.	N	3.0	21.	Ti	1.6
6.	O	3.5	22.	Ge	1.7
7.	F	4.0	23.	As	2.0
8.	Na	0.9	24.	Se	2.4
9.	Mg	1.2	25.	Br	2.8
10.	Al	1.8	26.	Pb	0.8
11.	P	2.1	27.	Sr	1.0
12.	S	2.5	28.	Y	1.3
13.	Zr	1.6	29.	J	2.6
14.	Sn	1.7	30.	Cs	0.7
15.	Sb	1.8	31.	Ba	0.9
16.	Te	2.1	32.	H	2.1

Таблиця 3 – Термодинамічні властивості деяких речовин

№ п/п	Речовина	ΔH_f° 298 кДж/моль	S° 298 кДж/моль	ΔG_f° 298 кДж/моль
1.	Al(к)	0	28.3	0
2.	Al ₂ O ₃ (к)	-1676.0	50.9	-1582.3
3.	Au ₂ O ₃ (к)	-13.0	134.3	78.7
4.	Ba(к)	0	67.0	0
5.	BaCO ₃ (к)	-1219.0	112.0	-1132.8
6.	BaO(к)	-558.1	70.3	-525.8
7.	BaO ₂ (к)	-629.7	65.7	-587.9
8.	Ba(OH) ₂ (к)	-950.0	124.0	-855.4
9.	BeO(к)	-598.2	14.1	-582.1
10.	C алмаз	1.8	2.4	2.83
11.	C графіт	0	5.7	0
12.	CO(г)	-110.5	197.5	-137.2
13.	CO ₂ (г)	-393.5	213.7	-394.4
14.	CH ₄ (г)	-74.8	186.2	-50.8
15.	C ₂ H ₂ (г)	226,8	200,8	209,2
16.	C ₂ H ₄ (г)	52.3	219.4	68.1
17.	C ₃ H ₈ (г)	-103.8	269.9	-23.5
18.	C ₃ H ₆ O(р) (ацетон)	-248.3	200.0	-155.4
19.	C ₄ H ₁₀ (г)	-126.2	310.1	-17.2
20.	C ₅ H ₁₂ (г)	-146.4	349.0	-8.4
21.	C ₆ H ₁₄ (г)	-167.2	388.4	-0.3
22.	C ₆ H ₁₄ (р)	-198.8	295.9	-4.3
23.	C ₂ H ₅ OH(р)	-277.6	160.7	-174.8
24.	C ₆ H ₆ (р) (бензен)	49.0	173.3	124.4
25.	CaCO ₃ (к)	-1206.9	92.9	-1128.4
26.	CaO(к)	-635.5	39.7	-603.5
27.	CaO ₂ (к)	-651.7	43.1	-598.0
28.	Ca(OH) ₂ (к)	-986.6	76.1	-897.5
29.	CaSiO ₃ (к)	1636.0	81.9	-1550.8
30.	Cd(к)	0	51.8	0
31.	CdO(к)	-260.0	54.8	-229.3
32.	Cl ₂ (г)	0	222.9	0
33.	Cr ₂ O ₃ (к)	-1140.6	81.2	-1059.0
34.	Cs ₂ O(к)	-317.6	123.8	-274.5
35.	CsOH(к)	-406.7	93.3	-362.3
36.	Cu ₂ O(к)	-173.2	92.9	-150.5
37.	F ₂ (г)	0	202.9	0
38.	Fe(к)	0	27.2	0
39.	FeO(к)	-264.8	60.7	-244.3
40.	Fe ₂ O ₃ (к)	-822.2	87.4	-740.3
41.	Fe ₃ O ₄ (к)	-1117.1	146.2	-1014.2

№ п/п	Речовина	ΔH_f° кДж/моль 298	S° кДж/моль 298	ΔG_f° кДж/моль 298
37.	H ₂ (г)	0	130.6	0
38.	HCl(г)	-91.8	186.8	-94.8
39.	HF(г)	-270.9	173.7	-272.8
40.	HBr(г)	-36.0	198.4	-51.2
41.	HJ(г)	25.9	206.4	1.8
42.	K(к)	0	71.4	0
43.	K ₂ O(к)	363.2	94.1	-322.1
44.	KOH(к)	-425.8	79.3	-380.2
45.	KCl(к)	-435.9	82.6	-408.0
46.	KClO ₃ (к)	-391.2	142.9	-289.9
47.	KMnO ₄ (к)	828.9	171.5	729.1
48.	K ₂ MnO ₄ (к)	-198.3	165.2	-169.3
49.	Li ₂ O(к)	-595.8	37.9	-562.1
50.	LiOH(к)	-487.8	42.8	-442.2
51.	MgO(к)	-601.8	26.9	-569.6
52.	MgCO ₃ (к)	-1096.2	65.7	-1029.3
53.	MnO(к)	-385.1	61.5	-363.3
54.	MnO ₂ (к)	-519.2	53.8	-467.1
55.	N ₂ (г)	0	199.9	0
56.	N ₂ O(г)	82.0	219.8	104.1
57.	N ₂ H ₄ (р)	28.6	62.3	42.6
58.	NH ₄ ClO ₄ (к)	-295.9	4.3	-88.8
59.	NH ₃ (г)	-46.2	192.6	-16.7
60.	NH ₄ Cl(к)	-314.2	95.8	-203.2
61.	(NH ₄)NO ₃ (к)	-365,4	151,0	-183,9
62.	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇ (к)	-1799.1	732.4	
63.	Na ₂ O(к)	-416.0	75.3	-377.1
64.	NaOH(к)	-470	48.1	-419.2
65.	NO(г)	90.4	210.6	86.6
66.	NO ₂ (г)	34,2	240	52.3
67.	Na ₂ SiO ₃ (к)	-1518	113.8	-1427.7
68.	NaCl(к)	-411.1	72.1	-384.0
69.	O ₂ (г)	0	205.0	0
70.	O ₃ (г)	142.3	238.8	162.7
71.	H ₂ O(г)	-241.8	188.7	-228.6
72.	H ₂ O(р)	-285.8	70.1	-237.2
73.	H ₂ O(к)	-291.8	39.3	-278.7
74.	H ₂ O ₂ (р)	-187.8	109.5	-120.4
75.	Hg(р)	0	75.9	0
76.	P ₄ (г)	58.9	279.9	24.5
77.	PCl ₃ (г)	-287.0	311.7	-260.5
78.	PCl ₅ (г)	-366.0	364.5	-305.4

№ п/п	Речовина	ΔH_f° 298 кДж/моль	S° 298 кДж/моль	ΔG_f° 298 кДж/моль
79.	H₃PO₄(к)	-1279.0	110.5	-1119.1
80.	PbO(к)	-219.3	66.2	-189.1
81.	PbO₂(к)	-276.6	74.9	-218.3
82.	PtO₂(к)	-134	69.1	-84
77	S(монокл.)	0.38	32.6	0.19
78	S(ромб)	0	31.9	0
79.	SO₂(г)	-296.9	248.1	-300.2
80.	SO₃(г)	-396.1	256.4	-370.0
81.	H₂S(г)	-21	205.7	-33.8
82.	H₂SO₄(р)	-814.2	156.9	-690.3
83.	SiO₂(к)	-908.3	42.7	-854.2
84.	Sn(к.,біле)	0	51.6	0
85.	Sn(к.,сіре)	-21	44.2	-0.13
86.	Ti(к)	0	30.6	0
87.	TiO₂(к)	-943.9	50.3	-888.6
88.	TiCl₄(г)	-763.2	352.2	-726.1
89.	TiCl₄(к)	-804.2	252.4	-737.4
90.	WO₂(к)	-589.6	50.6	-533.9
91.	WO₃(к)	-842.7	75.9	-763.9
92.	Zn(к)	0	41.6	0

Таблиця 4 – Класифікація електролітів за їх силою (значення $K_{\text{дис}}$ першої ступені у водних розчинах при 298К)

№ п/п	Сполука	$K_{\text{дис}}$	Тип електроліту
1.	H_2O	$1.8 \cdot 10^{-16}$	дуже слабкі
2.	H_3BO_3	$5.8 \cdot 10^{-9}$	—//—
3.	H_4SiO_4	$2.0 \cdot 10^{-10}$	—//—
4.	HBrO	$2.1 \cdot 10^{-9}$	—//—
5.	HClO	$3.2 \cdot 10^{-8}$	—//—
6.	NH_4OH	$1.8 \cdot 10^{-5}$	слабкі
7.	CH_3COOH	$1.7 \cdot 10^{-5}$	—//—
8.	$\text{Pb}(\text{OH})_2$	$9.5 \cdot 10^{-4}$	—//—
9.	HNO_2	$4.0 \cdot 10^{-4}$	—//—
10.	H_2CO_3	$1.3 \cdot 10^{-4}$	—//—
11.	AgOH	$5.0 \cdot 10^{-3}$	—//—
12.	H_2SO_3	$1.3 \cdot 10^{-2}$	—//—
13.	LiOH	$6.8 \cdot 10^{-1}$	сильні
14.	HBrO_3	$2.0 \cdot 10^{-1}$	—//—
15.	HJO_3	$1.7 \cdot 10^{-1}$	—//—
16.	NaOH	5.9	дуже сильні
17.	HNO_3	$4.4 \cdot 10^1$	—//—
18.	HMnO_4	$2.0 \cdot 10^2$	—//—
19.	H_2SO_4	$1.0 \cdot 10^3$	—//—
20.	HClO_4	$1.0 \cdot 10^{10}$	—//—

Таблиця 5 – Добутки розчинності деяких сполук у воді при 298К

№ п/п	Сполука	ДР	№ п/п	Сполука	ДР
1.	AgBr	$5.3 \cdot 10^{-13}$	17.	CuCN	$3.2 \cdot 10^{-20}$
2.	AgCl	$1.8 \cdot 10^{-10}$	18.	CuCl	$1.2 \cdot 10^{-6}$
3.	Ag₂CrO₄	$1.1 \cdot 10^{-12}$	19.	CuJ	$1.1 \cdot 10^{-12}$
4.	AgJ	$8.3 \cdot 10^{-17}$	20.	Cu(OH)₂	$2.2 \cdot 10^{-20}$
5.	Ag₃PO₄	$1.3 \cdot 10^{-20}$	21.	CdS	$7.9 \cdot 10^{-23}$
6.	Ag₂S	$2.0 \cdot 10^{-50}$	22.	CaF₂	$4.0 \cdot 10^{-10}$
7.	AlPO₄	$5.7 \cdot 10^{-19}$	23.	Fe(OH)₂	$8.0 \cdot 10^{-16}$
8.	BaCO₃	$4.0 \cdot 10^{-10}$	24.	Fe(OH)₃	$6.3 \cdot 10^{-38}$
9.	BaSO₄	$1.1 \cdot 10^{-10}$	25.	FeS	$5.0 \cdot 10^{-18}$
10.	Bi₂S₂	$1.0 \cdot 10^{-97}$	26.	HgS	$1.6 \cdot 10^{-52}$
11.	CaCO₃	$4.8 \cdot 10^{-9}$	27.	Mg(OH)₂	$6.0 \cdot 10^{-10}$
12.	CaSO₄	$2.5 \cdot 10^{-5}$	28.	Mg₃(PO₄)₂	$1.0 \cdot 10^{-13}$
13.	NiS	$1.1 \cdot 10^{-24}$	29.	Sb₂S₃	$1.6 \cdot 10^{-93}$
14.	PbCO₃	$7.5 \cdot 10^{-14}$	30.	SrSO₄	$3.2 \cdot 10^{-4}$
15.	PbCl₂	$1.6 \cdot 10^{-5}$	31.	Zn(CN)₂	$2.6 \cdot 10^{-13}$
16.	PbCrO₄	$1.8 \cdot 10^{-14}$	32.	Zn(OH)₂	$1.2 \cdot 10^{-17}$
17.	PbS	$2.5 \cdot 10^{-27}$	33.	ZnS	$1.6 \cdot 10^{-24}$
18.	PbSO₄	$1.6 \cdot 10^{-8}$	34.	CrPO₄	$1.0 \cdot 10^{-17}$

Таблиця 6 – Стандартні електродні потенціали

№ п/п	Електрод	E ⁰ , В	№ п/п	Електрод	E ⁰ , В
1.	Eu²⁺/Eu	-3.95	20.	Fe²⁺/Fe	-0.44
2.	Li⁺/Li	-3.04	21.	Cd²⁺/Cd	-0.40
3.	K⁺/K	-2.92	22.	Co²⁺/Co	-0.28
4.	Cs⁺/Cs	-2.92	23.	Ni²⁺/Ni	-0.25
5.	Rb⁺/Rb	-2.92	24.	Sn²⁺/Sn	-0.14
6.	Ba²⁺/Ba	-2.90	25.	Pb²⁺/Pb	-0.13
7.	Sr²⁺/Sr	-2.89	26.	Fe³⁺/Fe	-0.04
8.	Ca²⁺/Ca	-2.87	27.	2H⁺/H₂	0.00
9.	Na⁺/Na	-2.71	28.	Sn⁴⁺/Sn	0.01
10.	La³⁺/La	-2.46	29.	Cu²⁺/Cu	0.34
11.	Mg²⁺/Mg	-2.30	30.	Cu⁺/Cu	0.52
12.	Al³⁺/Al	-1.66	31.	Fe³⁺/Fe²⁺	0.77
13.	Ti²⁺/Ti	-1.63	32.	Hg₂²⁺/2Hg	0.78
14.	Ti³⁺/Ti	-1.23	33.	Hg²⁺/Hg	0.85
15.	Mn²⁺/Mn	-1.18	34.	Ag⁺/Ag	0.80
16.	V²⁺/V	-1.18	35.	V³⁺/V	1.17
17.	Mo³⁺/Mo	-1.10	36.	Pt²⁺/Pt	1.19
18.	Zn²⁺/Zn	-0.76	37.	Au³⁺/Au	1.50
19.	Cr³⁺/Cr	-0.74	38.	Au⁺/Au	1.69

Таблиця 7–Розчинність електролітів у воді

Аніони	Катіони																					
	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺	Al ³⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	Bi ³⁺	Cr ³⁺	Mn ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	
Cl ⁻	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	P	P	P	M	-	P	P	P	P	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	H	P	P	P	P	P	M	P	P	M	-	P	P	P	P	P	P
I ⁻	P	P	P	P	-	H	P	P	P	P	P	H	P	P	H	-	P	H	P	-	P	P
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	-	P	P	P	-	P	P	P	P
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	M	P	P	P	P	P	P	P	-	P	-	-	P	P	-	P	P
S ²⁻	P	P	P	P	H	H	-	P	P	P	H	H	-	H	H	H	-	H	H	H	H	H
SO ₃ ²⁻	P	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	-	-	H	H	-	H	-	-	H	H
SO ₄ ²⁻	P	P	P	P	P	M	P	M	H	H	P	P	P	P	H	-	P	P	P	P	P	P
CO ₃ ²⁻	P	P	P	P	-	H	H	H	H	H	H	H	-	-	H	H	-	H	H	-	H	H
SiO ₃ ²⁻	P	P	P	-	-	H	H	H	H	H	H	-	H	-	H	-	-	H	H	H	H	H
CrO ₄ ²⁻	P	P	P	P	H	H	P	M	M	M	H	H	-	-	H	H	P	H	P	-	-	-
PO ₄ ³⁻	H	P	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
OH ⁻	P	P	P	P	H	-	H	M	M	P	H	-	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H

P – розчинена речовина, M – малорозчинена речовина, H - практично нерозчинена речовина, – речовина не існує або розкладається водою

період	ряд	ГРУПИ ЕЛЕМЕНТІВ													
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII						
1	1	H 1,0079 <i>Водень</i> Гідроген									He 4,0028 Гелій	Порядковий номер: 26 Символ: Fe Назва елемента систематична: Ферум			
2	2	Li 6,941 <i>Літій</i>	Be 9,01218 <i>Берилій</i>	B 10,811 <i>Бор</i>	C 12,01 <i>Вуглець</i> Карбон	N 14,007 <i>Азот</i> Нітроген	O 15,999 <i>Кисень</i> Окисген	F 18,998 <i>Фтор</i> Флуор	Ne 20,179 Неон						
3	3	Na 22,990 <i>Натрій</i>	Mg 24,305 <i>Магній</i>	Al 26,982 <i>Алюміній</i>	Si 28,085 <i>Кремній</i> Силіцій	P 30,974 <i>Фосфор</i>	S 32,066 <i>Сірка</i> Сульфур	Cl 35,453 <i>Хлор</i>	Ar 39,948 Аргон						
4	4	K 39,098 <i>Калій</i>	Ca 40,078 <i>Кальцій</i>	Sc 44,956 <i>Скандій</i>	Ti 47,88 <i>Титан</i>	V 50,942 <i>Ванадій</i>	Cr 51,996 <i>Хром</i>	Mn 54,938 <i>Марганець</i> Манган	Fe 55,847 <i>Залізо</i> Ферум	Co 58,933 <i>Кобальт</i>	Ni 58,69 <i>Нікель</i> Нікол				
	5	Cu 63,546 <i>Мідь</i> Купрум	Zn 65,38 <i>Цинк</i>	Ga 69,723 <i>Галій</i>	Ge 72,59 <i>Германій</i>	As 74,922 <i>Арсен</i> Астат	Se 78,96 <i>Селен</i>	Br 79,904 <i>Бром</i>	Kr 83,80 <i>Криптон</i>						
5	6	Rb 85,468 <i>Рубідій</i>	Sr 87,62 <i>Стронцій</i>	Y 88,906 <i>Ітрій</i>	Zr 91,224 <i>Цирконій</i>	Nb 92,906 <i>Ніобій</i>	Mo 95,94 <i>Молибден</i>	Tc 98,906 <i>Технецій</i>	Ru 101,07 <i>Рутеній</i>	Rh 102,91 <i>Родій</i>	Pd 106,42 <i>Паладій</i>				
	7	Ag 107,87 <i>Срібло</i> Аргентум	Cd 112,41 <i>Кадмій</i>	In 114,82 <i>Індій</i>	Sn 118,71 <i>Олово</i> , цинна Станум	Sb 121,75 <i>Сурма</i> Стібій	Te 127,60 <i>Телур</i>	I 126,90 <i>Йод</i> Іод	Xe 131,29 <i>Ксенон</i>						
6	8	Cs 132,91 <i>Цезій</i>	Ba 137,33 <i>Барій</i>	La 138,91 <i>Лантан</i>	Hf 178,49 <i>Гафній</i>	Ta 180,95 <i>Тантал</i>	W 183,85 <i>Вольфрам</i>	Re 186,21 <i>Реній</i>	Os 190,2 <i>Осмій</i>	Ir 192,22 <i>Ірідій</i>	Pt 195,09 <i>Платина</i>				
	9	Au 196,97 <i>Золото</i> Аурум	Hg 200,59 <i>Ртуть</i> Меркурій	Tl 204,38 <i>Талій</i>	Pb 207,2 <i>Свинець</i> , свинцо Плюмбум	Bi 208,98 <i>Вісмут</i> Бісмут	Po (209) <i>Полоній</i>	At (210) <i>Астат</i>	Rn (222) <i>Радон</i>						
7	10	Fr (223) <i>Францій</i>	Ra 226,02 <i>Радій</i>	Ac 227,03 <i>Актиній</i>	Rf (261) <i>Резерфордій</i>	Db (262) <i>Дубній</i>	Sg (263) <i>Сиборгій</i>	Bh (262) <i>Борій</i>	Hs (265) <i>Гасій</i>	Mt (266) <i>Майтнерій</i>	Uun (272) <i>Унунілій</i>				
		Висі оксиди		R_2O	RO	R_2O_3	RO_2	R_2O_5	RO_3	R_2O_7	RO_4				
		Леткі водні оксиди				RH_4	RH_3	HR	HR						
*		58 Ce 140,12 <i>Церій</i>	59 Pr 140,91 <i>Прасодим</i>	60 Nd 144,24 <i>Неодим</i>	61 Pm (147) <i>Приметій</i>	62 Sm 150,36 <i>Самарій</i>	63 Eu 151,96 <i>Європій</i>	64 Gd 157,25 <i>Гадоліній</i>	65 Tb 158,93 <i>Тербій</i>	66 Dy 162,5 <i>Диспродій</i>	67 Ho 164,93 <i>Гольмій</i>	68 Er 167,26 <i>Ербій</i>	69 Tm 168,93 <i>Тулій</i>	70 Yb 173,04 <i>Ітербій</i>	71 Lu 174,97 <i>Лютецій</i>
**		90 Th 232,04 <i>Торій</i>	91 Pa (231) <i>Протактіній</i>	92 U 238,03 <i>Уран</i>	93 Np (237) <i>Нептуній</i>	94 Pu (244) <i>Плутоній</i>	95 Am (243) <i>Амерцій</i>	96 Cm (247) <i>Кюрі</i>	97 Bk (247) <i>Берклій</i>	98 Cf (251) <i>Каліфорній</i>	99 Es (254) <i>Ейнштейній</i>	100 Fm (257) <i>Фермій</i>	101 Md (258) <i>Менделєвій</i>	102 No (259) <i>Нобелій</i>	103 Lr (260) <i>Лоренцій</i>

ЛІТЕРАТУРА

Основна:

1. Кіреєв О.О., Тарасова Г.В. Конспект лекцій з хімії для курсантів 1 курсу АПБУ. Частина 1. Загальна хімія. Навчальний посібник. Харків, АПБУ, 2002.
2. Кіреєв О.О., Тарасова Г.В. Конспект лекцій з хімії. Частина 2. Навчальний посібник. Харків, АПБУ, 2003.
3. Романова Н.В. Загальна та неорганічна хімія. Київ, "Перун", 1998.-480с.
4. Хомченко Г.П. Загальна хімія. - Київ: Вища шк., 1993.- 424 с.
5. Курс общей химии / Под. ред. Н.В. Коровина. -М.:Высш. школа, 1981.- 482 с.
6. Глинка Н.Л. Общая химия. - Л.: Высш. школа, 1980.- 720 с.
7. Домбровский А.В.,Найдан В.М. Органічна хімія.- Київ: Вища шк., 1992.- 503с.
8. Міхедькіна О.Й., Бикова А.С., Мельнік І.І., Преждо В.В. Основи органічної хімії.- Харків.: НТУ "ХПІ", 2000.- 339с.
9. Кіреєв О.О., Тарасова Г.В., Щербина О.М., Кукуєва В.В. Практикум з хімії.-Харків: АЦЗУ, 2004. -146с.
10. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии.- Л.:Химия, 1980.- 280 с.
11. Лабораторный практикум по общей химии / Под. ред. А.А. Тапировой. - М: Высш. школа, 1979.- 336 с
12. Липатников В.Е., Скоробогатова В.А. Лабораторные работы по неорганической и органической химии.- М.: Высш. школа, 1981.-109 с.
13. Методичні вказівки з лабораторних робіт з хімії. Кіреєв О.О., Яковлева Т.П., Яковлева Р.А., Курова Т.І., Сухорукова Л.С., Снагощенко Л.П. Харків: ХПБ. 1997.-48с.
14. Основи біогеохімії. Навчальний посібник. Рудишин С.Д. ВЦ «Академія»: 2013. – 248 с.
15. Танащук Л.І. Біогеохімія: Курс лекцій з дисципліни "Біогеохімія" для студ. спец. 6.070800 "Екологія та охорона навколишнього середовища". – К.: НУХТ, 2005.– 94 с

Додаткова:

1. Карапетянц М.Х., Дракин С.И. Общая и неорганическая химия. - М.: Высш. школа, 1981.- 654 с.
2. Фролов В.В. Химия.- М.: Высш. школа, 1984.- 487 с.
3. Органическая химия/ Под ред. А.А. Петрова. - М.: Высш.школа, 1983.- 623 с.
4. Курс общей химии / Под ред. Н.В. Коровина. - М.: Высш. школа, 1981.- 483 с.

5. Гофман К.Ф., Гусев А.А. Охрана окружающей среды. - М.: Природа, 1980.- 302 с.
6. Общая химия. / Под ред. Е.М. Соколовской.- М.:Высш. школа, 1980.- 386 с.
7. В.П. Басов. Хімія у вправах і задачах.- К., УМК ВО, 1990. -128 с.
8. Курс химии. ч.1/ Под ред. Г.А. Дмитриева.- М.: Высш.школа, 1971.- 417 с.
9. Воюцкий С.С. Коллоидная химия.- М.: Химия, 1986.- 527 с.
10. Гофман К.Ф., Гусев А.А. Охрана окружающей среды. - М.: Природа, 1980.- 238 с.
11. Методичні вказівки та завдання до самостійної роботи з хімії. Частина 1. Кіреєв О.О., Яковлева Т.П., Яковлева Р.А., Курова Т.І. Харків ХІПБ, 1999.-28с.
12. Методичні вказівки та завдання до самостійної роботи з хімії. Частина 2. Кіреєв О.О., Тарасова Г.В., Яковлева Р.А., Курова Т.І. Харків, АПБУ, 2002.-30с.
13. Яковлева Р.А. Пластмаси в будівництві та їх пожежна небезпека: Навч. посібник. Харків, "Каравела", 2000.-156с.

Навчальне видання

Кірсєв Олександр Олександрович
Гапон Юліана Костянтинівна
Чиркіна Марина Анатоліївна
Христич Олена Валеріївна
Дейнека Вікторія Володимирівна

ХІМІЯ
У СФЕРІ ЦИВІЛЬНОГО ЗАХИСТУ

Підручник

Затверджено до друку і використання в освітньому процесі
вченою радою НУЦЗ України
(протокол від 25.02.2021 № 6)

Підписано до друку 01.07.2021. Формат 60x84/16.
Ум. друк. арк. 22,1.
Вид. № 32/21.
Сектор редакційно-видавничої діяльності
Національного університету цивільного захисту України
61023, м. Харків, вул. Чернишевська, 94

www.nuczu.edu.ua