

Міністерство освіти і науки України
УКРАЇНСЬКА ІНЖЕНЕРНО-ПЕДАГОГІЧНА АКАДЕМІЯ

ХІМІЯ

Підручник

Харків

Назва вид-ва

2017

Міністерство освіти і науки України
УКРАЇНСЬКА ІНЖЕНЕРНО-ПЕДАГОГІЧНА АКАДЕМІЯ

ХІМІЯ

Підручник

Для студентів інженерних та інженерно-педагогічних спеціальностей

Харків

Назва вид-ва

2017

УДК 54(075.8)
Х 46

Схвалено Вченою радою
Української інженерно-педагогічної академії
Протокол № 1 від 29.08.2017 р.

А в т о р с ь к и й к о л е к т и в :

О. О. Кіреєв,
О. В. Александров,
І. В. Цихановська,
І. О. Ведерникова,
А. О. Коваль

Р е ц е н з е н т и :

С. М. Коваленко, доктор хімічних наук, професор, проректор з наукової роботи, завідувач кафедри «Управління якістю», завідувачий державною науково-дослідною лабораторією з контролю якості лікарських засобів Національного фармацевтичного університету;

І. М. Демидов, доктор технічних наук, професор кафедри «Технології жирів і продуктів бродіння» Національного технічного університету «ХП»;

В. Д. Калугін, доктор хімічних наук, професор кафедри «Спеціальної хімії та хімічної технології» Національного університету цивільного захисту України

Х 46 Хімія : підруч. для студ. інж. та інж.-пед. спец. / О. О. Кіреєв, О. В. Александров, І. В. Цихановська, І. О. Ведерникова, А. О. Коваль. – Харків : **Назва вид-ва**, 2017. – 452 с.

ISBN _____

У підручнику розглянуто основні положення загального курсу „Хімія” відповідно до підготовки фахівців інженерних та інженерно-педагогічних спеціальностей. Видання складається з семи розділів: загальна хімія, неорганічна хімія, основи органічної хімії та хімії полімерів, хімічні аспекти забруднення навколишнього середовища.

Підручник розрахований на самостійну роботу студентів при підготовці до практичних та лабораторних занять, при виконанні контрольних завдань, а також може бути корисним викладачам інженерних вузів.

УДК 54(075.8)

ISBN _____

© Кіреєв О. О., Александров О. В., Цихановська І. В., Ведерникова І. О., Коваль А. О., 2017

ЗМІСТ

ВСТУП	9
Предмет хімії	9
Історія розвитку хімії	11
Значення хімії.	13
Основні поняття та закони хімії.	14
Моль – одиниця кількості речовини.	20
<i>Контрольні запитання</i>	26
<i>Тестові завдання</i>	27
РОЗДІЛ 1. БУДОВА РЕЧОВИНИ	31
1.1. Будова атома	31
Будова атома, атомне ядро	31
Квантово – механічні уявлення. Квантові числа.	41
Порядок заповнення атомних орбіталей. Будова електронних оболонок.	50
<i>Контрольні запитання</i>	57
<i>Тестові завдання</i>	58
1.2. Періодичний закон і періодична система Д.І. Менделєєва	61
Історія відкриття періодичного закону Д.І. Менделєєва.	61
Періодична система елементів.	65
Залежність властивостей елементів від положення в періодичній системі елементів.	70
Значення періодичного закону і періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва.	77
<i>Контрольні запитання</i>	80
<i>Тестові завдання</i>	81
1.3. Хімічний зв'язок	85
Типи хімічного зв'язку	85
Ковалентний зв'язок. Метод валентних зв'язків	86
Іонний зв'язок	102
Металічний зв'язок	104
Сили міжмолекулярної взаємодії. Водневий зв'язок	106
Агрегатний стан речовини	110
<i>Контрольні запитання</i>	116
<i>Тестові завдання</i>	116
РОЗДІЛ 2. ЗАГАЛЬНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ	120

2.1. Основи хімічної термодинаміки	120
Основні поняття хімічної термодинаміки	120
Внутрішня енергія та ентальпія. Перший закон термодинаміки	121
Термохімія. Закон Гесса	122
Ентропія та енергія Гіббса. Умови самочинного перебігу хімічних реакцій	127
<i>Контрольні запитання</i>	132
<i>Тестові завдання</i>	132
2.2. Хімічна кінетика. каталіз	136
Основні поняття хімічної кінетики.	136
Залежність швидкості реакції від концентрації. Закон діючих мас.	137
Залежність швидкості реакції від температури.	139
Каталіз. Інгібітори горіння	141
Поняття про механізм реакцій. Ланцюгові реакції.	145
Швидкість гетерогенних реакцій.	146
<i>Контрольні запитання</i>	147
<i>Тестові завдання</i>	148
2. 3. Хімічна рівновага. фазова рівновага	151
Поняття про хімічну рівновагу.	151
Константа рівноваги.	152
Зміщення рівноваги. Принцип Ле-Шательє.	155
Рівновага в гетерогенних системах.	159
Фазова рівновага.	159
<i>Контрольні запитання</i>	161
<i>Тестові завдання</i>	161
РОЗДІЛ 3. РОЗЧИНИ ТА КОЛОЇДНІ СИСТЕМИ	165
3.1. Розчини	165
Типи розчинів.	165
Способи вираження складу розчинів.	167
Електролітична дисоціація. Розчини електролітів та неелектролітів.	170
Сила електролітів. Константа та ступінь дисоціації. Добуток розчинності.	174
Закони Рауля. Осмос.	178
Іонний добуток води. рН розчинів. Буферні розчини.	185
Іонні реакції та гідроліз.	188
<i>Контрольні запитання</i>	193
<i>Тестові завдання</i>	194
3.2. Колоїдні системи	197
Поняття про колоїдні системи.	197
Одержання колоїдних систем та їх стійкість.	199
Адсорбція. Поверхнево-активні речовини.	203
Аерозолі, пили, піни, емульсії та суспензії.	204
<i>Контрольні запитання</i>	206

<i>Тестові завдання</i>	207
РОЗДІЛ 4. ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ	210
4.1. Окисно–відновні процеси	210
Ступінь окиснення. Окислення та відновлення.	210
Типи окисно–відновних реакцій.	212
Складання окисно–відновних реакцій. Метод електронного балансу.	213
Основні окисники та відновники.	215
Реакція горіння як окисно–відновний процес.	215
Пожежна небезпечність окисників та відновників	217
<i>Контрольні запитання</i>	219
<i>Тестові завдання</i>	220
4.2. Електрохімічні процеси. Хімічні джерела струму. Електроліз	223
Електродні потенціали та ЕРС. Рівняння Нернста.	223
Термодинаміка гальванічного елемента. Напрямок протікання окисно-відновних реакцій.	228
Хімічні джерела струму: гальванічний елемент, акумулятор, паливний елемент та їх застосування.	230
Електроліз. Електродні процеси під час електролізу.	234
Закони Фарадея.	236
Практичне застосування електролізу.	238
<i>Контрольні запитання</i>	239
<i>Тестові завдання</i>	239
4.3 Корозія металів	243
Основні поняття. Основні типи корозії.	243
Хімічна корозія. Вплив високих температур на корозію металів та стійкість металевих конструкцій. Захисні властивості поверхневих плівок.	245
Електрохімічна корозія.	247
Методи захисту від корозії.	249
Вплив факторів, що виникають при пожежі, на корозію	251
<i>Контрольні запитання</i>	252
<i>Тестові завдання</i>	253
РОЗДІЛ 5. ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК	256
5.1. Хімія металів	256
Класифікація та номенклатура неорганічних сполук.	256
Загальна характеристика металів.	263
Методи одержання металів.	265
Лужні та лужноземельні метали.	266
Легкі конструкційні метали (<i>Be, Mg, Al, Ti</i>).	270
Важкі конструкційні метали. Хімічні властивості заліза	271
Загальні властивості металів	273
Горіння металів	273

<i>Контрольні запитання</i>	275
<i>Тестові завдання</i>	275
5.2. Хімія неметалів	278
Загальна характеристика неметалів.	278
Хімічні властивості Оксигену. Самозаймання речовин при контакті з киснем повітря	279
Хімічні властивості Гідрогену, хімічні властивості води. Вода як засіб пожежогасіння, самозаймання речовин при контакті з водою.	282
Хімічні властивості галогенів.	288
Хімічні властивості Сульфуру.	289
Хімічні властивості Нітрогену та Фосфору.	292
Хімічні властивості Карбону та Силіцію.	297
Участь неметалів в процесі горіння.	302
<i>Контрольні запитання</i>	304
<i>Тестові завдання</i>	305
РОЗДІЛ 6. ХІМІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК	308
6.1. Теорія хімічної будови органічних сполук	308
Основні поняття органічної хімії.	308
Теорія хімічної будови органічних сполук.	310
Класифікація та номенклатура органічних сполук.	312
Основні правила номенклатури аліфатичних і простих ароматичних сполук.	314
Хімічний зв'язок в органічних сполуках.	318
Електронні ефекти в органічних сполуках.	325
Ізомерія органічних сполук.	328
<i>Контрольні запитання</i>	330
<i>Тестові завдання</i>	331
6.2 Вуглеводні	333
Алкани (насичені вуглеводні). Хімічні властивості алканів.	333
Алкени. Хімічні властивості.	340
Алкіни. Хімічні властивості.	347
Ароматичні вуглеводні. Будова та хімічні властивості.	353
Галогенпохідні вуглеводнів	360
<i>Контрольні запитання</i>	366
<i>Тестові завдання</i>	367
6.3. Оксигеновмісні органічні сполуки	370
Загальна характеристика оксигеновмісних сполук.	370
Фізичні та хімічні властивості спиртів та фенолів.	371
Властивості фенолів.	379
Властивості альдегідів і кетонів.	380
Вуглеводи.	388
Властивості карбонових кислот та їх похідних.	390

<i>Контрольні запитання</i>	392
<i>Тестові завдання</i>	394
6.4. Нітрогеновмісні та елементоорганічні сполуки	398
Нітросполуки. Їх властивості та застосування.	398
Аміни. Фізичні та хімічні властивості аліфатичних амінів.	400
Амінокислоти як мономерні білків.	406
Елементоорганічні сполуки	407
<i>Контрольні запитання</i>	409
<i>Тестові завдання</i>	410
6.5. Полімерні матеріали	413
Загальна характеристика процесу полімеризації.	413
Радикальна полімеризація.	414
Каучуки – найхарактерніші представники полімерів. Натуральні та синтетичні каучуки.	416
Реакції конденсації та поліконденсації як засоби отримання високомолекулярних сполук.	420
<i>Контрольні запитання</i>	423
<i>Тестові завдання</i>	424
РОЗДІЛ 7. ХІМІЯ ТА ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА	427
Роль хімії в розв'язанні екологічних проблем.	427
Захист повітряного басейну від забруднень.	428
Захист водного басейну від забруднення.	432
Літосфера та її забруднення.	434
Проблема фреонів.	436
Проблема радіоактивних відходів.	437
<i>Контрольні запитання</i>	438
<i>Тестові завдання</i>	439
Відповіді на тестові завдання	441
Словарь термінів	442
Список основної використаної літератури	450
Список рекомендованої літератури	451



Вступ

Теоретичні питання:

Предмет хімії. Історія розвитку хімії. Значення хімії. Основні поняття та закони хімії. Моль – одиниця кількості речовини.

Предмет хімії

Хімія належить до природничих наук, які вивчають матеріальний світ у всій різноманітності його існування і перетворень. Предметом природничих наук є матерія і рух у їх нерозривній єдності.

Матерія – філософська категорія для позначення безлічі всіх існуючих у світі об'єктів і систем, загальної основи всіх явищ, властивостей, зв'язків та відношень. Формами буття і розвитку матерії є рух, простір і час. Джерело руху матерії міститься в ній самій як внутрішня спірність предметів і явищ. Простір виражає співіснування і відокремленість матеріальних об'єктів один від одного, їхні розміри, тип симетрії, порядок розміщення. Час характеризує послідовність явищ, тривалість, швидкість матеріальних процесів. Універсальними властивостями матерії є її нестворюваність і незнищуваність, структурність, взаємоперетворюваність і суперечливість, вічність існування у часі, нескінченність у просторі.

Основні види матерії – *речовина* (вода, повітря, земля, вугілля, водень, електрони, нейтрони тощо) і *поле* (електромагнітне, гравітаційне, ядерне та інші поля, різні мікрочастинки, які не мають маси спокою).

Основна властивість матерії – її здатність рухатись, змінюватися. Рух як постійна зміна, властивий матерії в цілому і кожній найдрібнішій її частинці. На різних стадіях організації матерії, її видам притаманна своя форма руху. Наприклад, взаємодії атомів з утворенням молекул відповідає хімічна форма руху матерії. Форми руху матерії різноманітні: механічні, хімічні, ядерні, електричні, біологічні, суспільні тощо. Одні форми руху можуть переходити в інші. Певні ступені організації матерії з їх специфічними формами руху вивчають окремі природничі науки: фізика, хімія, біологія та ін.

Хімія вивчає хімічну форму руху матерії, тобто перетворення одних речовин на інші з утворенням нових молекул, кристалів, іонів, вільних радикалів тощо, а також склад і властивості речовин.

Речовиною називають вид матерії, що має певні хімічні і фізичні властивості за даних умов. Параметри, що характеризують фізичні властивості речовин (густина, температуру плавлення, розчинність тощо) називають фізичними константами. Тільки чиста речовина має сталі властивості. Речовини в природі у чистому стані, практично, не трапляються, здебільшого поширені суміші різних речовин.

Якщо у природі відбулась яка-небудь якісна зміна, то це означає, що змінився або хімічний склад, або форма руху, або те й інше, тобто відбулась кількісна зміна. Цей важливий висновок і відбиває один із основних законів діалектики – закон переходу кількісних змін у якісні. Отже,

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 речовини-

ну і хімічні перетворення. Курс загальної хімії складається з вступу і чотирьох розділів: будова речовини (будова атома, періодичний закон, хімічний зв'язок), основні закономірності хімічних процесів (хімічна термодинаміка, хімічна кінетика, хімічна рівновага), розчини та колоїдні системи, основи електрохімії.

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.

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 найпереводішій 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 ре-

човини – 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 на перешкоді 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

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. Праці М.В. Ломоносова послужили тому, що центром уваги вчених став атом.

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

Перші уявлення про валентність почали формуватись у середині XIX 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 XX 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 XX 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.

Значення хімії

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.

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. Усе прогресивне людство надає цим питанням першочергового значення.

Основні поняття та закони хімії

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.

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.

Головною характеристикою атома є заряд його ядра. На основі цієї характеристики атома дають визначення елемента:

Хімічний елемент – вид атомів з однаковим позитивним зарядом ядра

Хімічний елемент характеризують символом, атомним номером, атомною масою, ступенем окиснення. У наш час відомо 110 хімічних елементів, у літературі наведено відомості про одержання ще трьох нових елементів.

Проста речовина – форма існування елемента у вільному стані. Вона складається із атомів одного елемента. Елемент може існувати у вигляді декількох простих речовин.

Так, алмаз, графіт та карбін – прості речовини елемента Карбону. Вони відрізняються хімічними та фізичними властивостями. Здатність хімічного елемента існувати у вигляді декількох простих речовин називають ***алотропією***, а окремі

форми простих речовин – *алотропічними видозмінами*. Вони відрізняються числом атомів у молекулі, як молекулярний кисень O_2 та озон O_3 , або будовою кристалічної ґратки, взаємним розміщенням атомів, як алмаз та графіт.

Складні речовини складаються з атомів різних елементів. Їх властивості відрізняються від властивостей атомів, які входять до їх складу.

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.

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 дослідження наштовхнули 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,

Зміні маси на величину Δm 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 індивідуальна молекулярна сполука 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, які 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 немолекулярною 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_z (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 відносної 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, згідно з *другим наслідком із закону Авогадро*, 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:

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

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 (кПа); V – об'єм, м³ (дм³); m – маса, г;

M – молярна маса, г/моль; T – температура, К;

R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,314 Дж/(моль К).

В деяких випадках зручно користуватися *об'єднаним газовим законом*:

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

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

$$\text{або } PV/T = P_0 V_0 / T_0$$

де $P_0 = 101,325 \text{ кПа} = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.}$;
 $T_0 = 273 \text{ К} = 0^\circ\text{С}$ (нормальні умови, або н.у.).

Моль – одиниця кількості речовини

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 – 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, іонів або інших структурних одиниць, скільки міститься атомів у 0,012 кг нукліда Карбону ^{12}C .

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 ^{12}C . Застосовуючи поняття «моль», потрібно в кожному конкретному випадку зазначати, про які саме структурні одиниці йдеться. Наприклад, слід розрізняти поняття «моль атомів Н», «моль молекул H_2 », «моль іонів H^+ ».

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

Число Авогадро становить $6,02 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$.

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 2 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 дм³ кисню за нормальних умов становить 1,43г. Щоб знайти об'єм 1 моль кисню, складемо і розв'яжемо пропорцію

$$1,43 \text{ г} — 1 \text{ дм}^3$$

$$32 \text{ г (1 моль)} — x \text{ дм}^3$$

$$X = (32 \text{ г} \cdot 1 \text{ дм}^3) / 1,43 = 22,4 \text{ дм}^3$$

Обчислення молярного об'єму інших газів (водню, вуглекислого газу тощо) показали, що ця величина стала.

Перший наслідок із закону Авогадро:

Моль будь-якого газу за нормальних умов займає об'єм 22,4 дм³

Молярний об'єм газу – об'єм, який займає 1 моль газоподібної речовини за н.у. Для газоподібних речовин користуються також поняттям **еквівалентного об'єму** – E_v . Це об'єм, який займає один еквівалент газоподібної речовини за н.у. Еквівалентний об'єм газу обчислюють, користуючись першим наслідком із закону Авогадро.

$$E_v \text{ водню дорівнює: } 2 \text{ г H}_2 — 22,4 \text{ л}$$

$$1 \text{ г H}_2 — E_v$$

$$E_v = \frac{22,4}{2} = 11,2 \text{ л/моль}$$

Еквівалентом речовини (E) називається така його кількість, яка сполучається з одним моль-атомів водню або заміщує його у хімічних реакціях. Одиниця виміру – моль. **Еквівалентною масою (E_m)** вважають масу одного еквівалента речовини. Одиниця виміру – г/моль.

Закон еквівалентів:

маси реагуючих речовин прямо пропорційні їх еквівалентним масам

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{E_{m_1}}{E_{m_2}}$$

де m_1 та m_2 – маси речовин, які вступили в реакцію;
 E_{m_1} та E_{m_2} – еквівалентні маси цих речовин.

Якщо одна з речовин є газоподібною, у формулі закону еквівалентів замість її маси можна використовувати об'єм за н.у.(V) та еквівалентний об'єм (E_v):

$$\frac{m}{V} = \frac{E_m}{E_v}$$

Еквівалент та еквівалентну масу простої речовини обчислюють за формулою:

$$E = \frac{1}{B}, \quad E_m = \frac{A}{B}$$

де B – валентність елемента за воднем.
A – маса моль атомів елемента.

Еквівалент та еквівалентну масу елемента у сполуках обчислюють за формулою:

$$E = \frac{1}{|\text{с.о.}|}, \quad E_m = \frac{A}{|\text{с.о.}|},$$

де |с.о.| – абсолютне значення ступеню окислення елемента у сполучі.
A – маса моль атомів елемента.

Наприклад

Еквівалент та еквівалентна маса Сульфуру у сульфатній кислоті дорівнює:

$$E = \frac{1}{6} \text{ моль}, \quad E_m = \frac{A}{6} = \frac{32}{6} = 5,33 \text{ г/моль.}$$

Для обчислення E та E_m складної речовини використовують формули:

$$E_{\text{оксида}} = \frac{1}{n \cdot |\text{с.о.}|}, \quad E_{m \text{ оксиду}} = \frac{M_{\text{оксида}}}{n \cdot |\text{с.о.}|}$$

де n – число атомів елемента.

$$E_{\text{Cr}_2\text{O}_3} = \frac{1}{2 \cdot 3} = \frac{1}{6} \text{ моль}, \quad E_{m_{\text{Cr}_2\text{O}_3}} = \frac{M_{\text{Cr}_2\text{O}_3}}{6} = \frac{152}{6} = 25,3 \text{ г/моль}$$

$$E_{\text{основи}} = \frac{1}{\text{кислотність основи}}, \text{ моль}; \quad E_{\text{Al(OH)}_3} = \frac{1}{3} \text{ моль}$$

$$E_{\text{м основи}} = \frac{M_{\text{основи}}}{\text{к и с л о т н і с т ь о с н о в и}}, \text{ г/моль};$$

$$E_{\text{мAl(OH)}_3} = \frac{M_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{3} = \frac{78}{3} = 26 \text{ г/моль.}$$

$$E_{\text{кислоти}} = \frac{1}{\text{о с н о в н і с т ь к и с л о т и}}, \text{ моль};$$

$$E_{\text{м кислоти}} = \frac{M_{\text{к и с л о т и}}}{\text{о с н о в н і с т ь к и с л о т и}}, \text{ г/моль};$$

$$E_{\text{HCl}} = 1 \text{ моль}; \quad E_{\text{мHCl}} = M_{\text{HCl}} = \frac{36,5}{1} = 36,5 \text{ г/моль.}$$

$$E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{2} \text{ моль}; \quad E_{\text{мH}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль.}$$

$$E_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{1}{3} \text{ моль}; \quad E_{\text{мH}_3\text{PO}_4} = \frac{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{3} = \frac{98}{3} = 32,6 \text{ г/моль.}$$

$$E_{\text{солі}} = \frac{1}{\text{п} \cdot \text{z}}, \text{ моль}; \quad E_{\text{м солі}} = \frac{M_{\text{солі}}}{\text{п} \cdot \text{z}}, \text{ г/моль}$$

де z – заряд катіона,

п – число атомів елемента, що утворює катіон.

$$E_{\text{мNaCl}} = 1 \text{ моль}; \quad E_{\text{мNaCl}} = M_{\text{NaCl}} = \frac{58,5}{1} = 58,5 \text{ г/моль.}$$

$$E_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2} = \frac{1}{3 \cdot 2} = \frac{1}{6} \text{ моль}; \quad E_{\text{мCa}_3(\text{PO}_4)_2} = \frac{M_{\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2}}{6} = \frac{310}{6} = 51,7 \text{ г/моль.}$$

При обчисленні *еквівалента складної речовини у хімічній реакції* враховують число моль–еквівалентів сполуки, яка з ним взаємодіє.

Наприклад, у реакції $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$

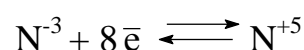
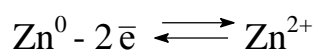
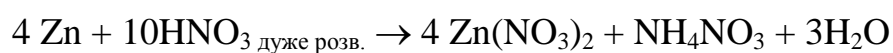
$$E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 \text{ моль}; \quad E_{\text{мH}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{1} = \frac{98}{1} = 98 \text{ г/моль.}$$

А у другому випадку: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

$$E_{\text{H}_2\text{SO}_4} = \frac{1}{2} \text{ моль}; \quad E_{\text{мH}_2\text{SO}_4} = \frac{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{2} = \frac{98}{2} = 49 \text{ г/моль,}$$

тому що 1 моль кислоти взаємодіє з 2 моль еквівалентів однокислотного лугу.

У реакціях, які перебігають із зміною ступеню окислення елементів, *еквівалентна маса окисника* дорівнює його молярній масі, поділеній на число моль електронів, які приєднує один моль окисника у даній окислювально–відновній реакції. *Еквівалентна маса відновника* дорівнює його молярній масі, поділеній на число моль електронів, які віддає один моль відновника, наприклад:



$$E_{\text{mZn}} = \frac{M}{2} = \frac{65,4}{2} = 32,7 \text{ г/моль}$$

$$E_{\text{mHNO}_3} = \frac{M_{\text{HNO}_3}}{8} \text{ г/моль}$$

Еквівалент окисника або відновника відповідно дорівнює:

$$E_{\text{окислювача}} = \frac{1}{n\bar{e}} \text{ моль}, \quad E_{\text{відновника}} = \frac{1}{n\bar{e}} \text{ моль},$$

де $n\bar{e}$ – число принятих або відданих електронів.

Контрольні запитання:

1. Назвіть основні види та властивості матерії.
2. Що є предметом вивчення хімії як науки?
3. Наведіть основні історичні етапи розвитку хімії.
4. Які Ви знаєте сучасні методи хімічних досліджень?
5. Яку роль відіграє хімія у сучасному житті людей? Наведіть приклади.
6. Дайте визначення поняття „молекула“, „атом“, „хімічний елемент“, „проста речовина“, „складна речовина“, „молярна маса“, „моль“.
7. Сформулюйте один з основних законів хімії – закон збереження маси – відкритий і експериментально підтверджений М.В. Ломоносовим. Наведіть рівняння Ейнштейна, яке є математичним виразом закону збереження маси й енергії.

8. Сформулюйте закони сталості складу, кратних відношень. Наведіть рівняння Клапейрона – Менделєєва та математичний вираз об'єднаного газового закону.
9. Сформулюйте закон Авагадро, перший та другий наслідки із закону Авагадро.
10. Дайте визначення поняттю „еквівалент речовини“, „еквівалентна маса“. Наведіть математичний вираз закону еквівалентів та формули, якими користуються для обчислення еквівалентів та еквівалентних мас складних речовин.

Тестові завдання:

1. Що таке стала Авогадро та яке її значення?
- A. $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ число структурних одиниць, що містяться в 1 моль речовини
- B. $6,02 \cdot 10^{22}$ моль⁻¹ число структурних одиниць, що містяться в 1 г речовини
- C. $6,02 \cdot 10^{20}$ моль⁻¹ число структурних одиниць, що містяться в 1 г речовини
- D. $6,02 \cdot 10^{19}$ моль⁻¹ число структурних одиниць, що містяться в 1 кг речовини
- E. $6,02 \cdot 10^{21}$ моль⁻¹ число структурних одиниць, що містяться в 1 г аніонів речовини
2. Під нормальними умовами (н.у.) в хімії розуміють такі числові значення тиску та температури:
- A. $p=760$ мм.рт.ст; $T=250^{\circ}\text{C}$
- B. $P = 1,013$ Па; $T=100^{\circ}\text{C}$
- C. $P = 101,3$ кПа; $T=273\text{K}$
- D. $p = 101,3$ атм; $T=298\text{K}$
- E. $p = 760$ мм.рт.ст; $T=1000^{\circ}\text{C}$
3. Моль – це:
- A. Число часток, що містяться в 1 кг будь-якої речовини

- B.* Кількість часток, що містяться в 1 г будь-якої речовини
- C.* 1/12 частина маси атома ізоотопу Карбону С
- D.* Число молекул, що містяться в 22,4 л газу за нормальних умов
- E.* Одиниця, яку в хімії використовують при визначенні кількості речовини
4. Який об'єм займає моль будь-якого газу за нормальних умов
- A.* 22,4 дм³
- B.* 2,24 дм³
- C.* 224 дм³
- D.* 12,4 дм³
- E.* 202,4 дм³
5. Яка молекулярна маса невідомого газу, якщо його густина за воднем дорівнює 15?
- A.* 1 г/моль
- B.* 5 г/моль
- C.* 15 г/моль
- D.* 30 г/моль
- E.* 60 г/моль
6. Молярна маса еквіваленту сульфатної кислоти ($\text{MH}_2\text{SO}_4 = 98$ г/моль) дорівнює:
- A.* 4,9 г/моль
- B.* 49 г/моль
- C.* 59 г/моль
- D.* 69 г/моль
- E.* 79 г/моль
7. За нормальних умов 22,4 л це:
- A.* Об'єм $1,02 \cdot 10^{23}$ молекул газу
- B.* Об'єм $3,02 \cdot 10^{23}$ молекул газу
- C.* Об'єм $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул газу
- D.* Об'єм $9,02 \cdot 10^{23}$ молекул газу

- E.* Об'єм $12,02 \cdot 10^{23}$ молекул газу
8. Молярна маса еквіваленту кальцій гідроксиду ($M_{Ca(OH)_2} = 74$ г/моль) дорівнює:
- A.* 7 г/моль
 - B.* 17 г/моль
 - C.* 27 г/моль
 - D.* 37 г/моль
 - E.* 47 г/моль
9. За єдиною шкалою атомних мас, яка прийнята IUPAC, маси атомів і молекул порівнюють із
- A.* 1/12 маси нукліда Карбону ^{12}C
 - B.* 1/2 маси нукліда Карбону ^{12}C
 - C.* 1/2 маси нукліда Оксигену ^{16}O
 - D.* 1/12 маси нукліда Оксигену ^{16}O
 - E.* 1/16 маси нукліда Оксигену ^{16}O
10. М.В. Ломоносов відкрив і експериментально підтвердив один з основних законів хімії:
- A.* закон Авагадро
 - B.* закон збереження маси
 - C.* закон сталості складу
 - D.* закон кратних відношень
 - E.* закон еквівалентів
11. Визначити кількість речовини, яка містить $12,04 \cdot 10^{23}$ молекул кисню
- A.* 0,1 моль
 - B.* 0,5 моль
 - C.* 1 моль
 - D.* 1,5 моль
 - E.* 2 моль
12. Молярна маса має розмірність:
- A.* моль/г

B. кг/моль

C. г/моль

D. моль/кг

E. м/моль

БУДОВА РЕЧОВИНИ

1.1. БУДОВА АТОМА

Теоретичні питання:

Будова атома, атомне ядро. Квантово – механічні уявлення. Квантові числа. Порядок заповнення атомних орбіталей. Будова електронних оболонок.

Будова атома, атомне ядро

В кінці минулого століття було встановлено ряд фактів, які свідчили про складність будови атомів. Це, насамперед, відкриття електрона англійським фізиком Дж. Томсоном у 1897р., 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 – 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 відкри-

ли 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, іонізувати газу.

У вивченні радіоактивності велика заслуга видатного англійського фізика Е. Резерфорда, який у 1899р. 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 – потік позитивно заряджених частинок, маса яких дорівнює масі атома Гелію, а заряд цих частинок вдвічі більший, ніж заряд електрона.

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

γ – промені – жорсткі електромагнітні коливання, подібні до рентгєнівських променів, вони мають дуже велику проникну здатність.

Вивчення радіоактивності 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. Дослід полягав у бомбардуванні тонкої золотої фольги потоком α -частинок і спостереженні траєкторії їх руху. Суть експерименту показана на рисунку 1.1.

Шматочок радіоактивного радію розміщують у свинцевому блоці з отвором, через який радій випромінює потік α -частинок, що прони-

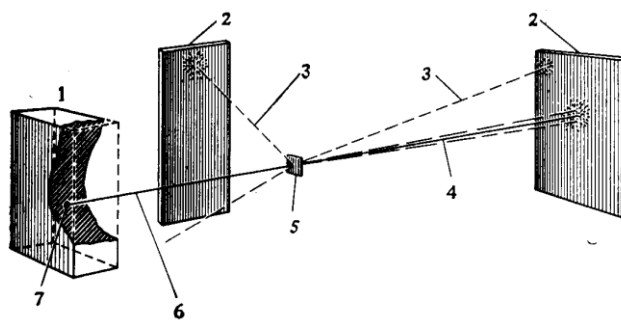
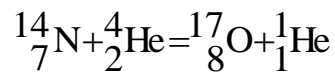


Рис. 1.1. Схема дослідів Резерфорда

кають потім крізь металічну фольгу. Напрямок руху α -частинок встановлюють, використовуючи екран, покритий сульфідом цинку. При ударі α -частинки на екрані виникає спалах. Більшість α -частинок проходило крізь фольгу без помітного відхилення, декілька змінювало траєкторію руху на невеликий кут, і тільки одна з 100000 частинок відхилялась від початкового напрямку руху більш ніж на 90° . Явище розсіювання α -частинок зумовлене їх співударом з частинкою, яка має великий позитивний заряд і масу, зосереджену в малому об'ємі, тобто більша частина маси атома зосереджена в невеликій позитивно зарядженій частинці, яку Резерфорд назвав *атомним ядром*.

На базі цього дослідів Резерфорд запропонував ядерну (Змістетарну) модель будови атома, згідно з якою атом складається з маленького за розміром позитивно зарядженого ядра, в якому зосереджена 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:

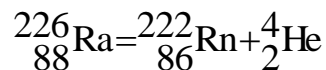


Радіоактивністю називається самочинне перетворення нестійких ядер атомів одного хімічного елемента на ядра атомів іншого елемента, яке супроводжується випусканням елементарних частинок

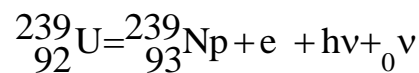
Тривалість життя радіоактивного нукліда характеризують **періодом піврозпаду**, тобто таким проміжком часу, протягом якого розпадається половина початкової кількості цього нукліда. Наприклад, період піврозпаду Радону становить 3,85 доби, Радію – 1620 років, Урану – 4,5 мільярда років.

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:



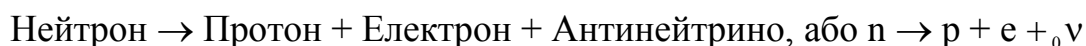
де e – електрон;

$h\nu$ – квант γ -випромінювання;

${}^0_0\nu$ – 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

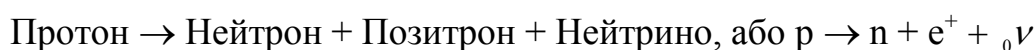
цьому електрон та антинейтрино. **Протон і нейтрон** – два стани однієї й тієї самої ядерної частинки – **нуклона**. Цей процес можна зобразити схемою



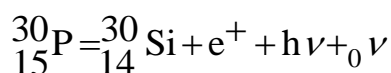
У процесі β^- -розпаду атомів радіоактивного елемента один із нейтронів, що входить до складу ядра атома, випускає електрон та антинейтрино, перетворюючись на протон. У цьому разі позитивний заряд ядра збільшується на одиницю. Такий вид радіоактивного розпаду називається електронним β^- -розпадом (β^-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



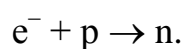
Перетворення протона на нейтрон спостерігається лише в тому разі, коли нестабільність ядра викликана надлишковим вмістом у ньому протонів. Тоді один із протонів перетворюється на нейтрон, а позитрон і нейтрино, що виникають при цьому, вилітають за межі ядра; заряд ядра зменшується на одиницю. Наприклад:



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 викликане не тільки β^+ -розпадом, а й електронним захопленням, внаслідок чого один із електронів найближчого до ядра електронного шару (К-шару, зрідка L- або M-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: $E = \Delta m c^2$. 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 зменшу-

ється на 0,030376, знайдемо енергію, що виділяється при цьому. Вона дорівнюватиме 28,2 МеВ. Під час утворення одного моля ядер атомів Гелію з протонів і нейтронів виділяється $3 \cdot 10^{-5} \cdot (3 \cdot 10^8)^2 = 2,7 \cdot 10^{12}$ 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:

$$A = Z + N.$$

Основні характеристики елементарних частинок, які складають атом, наведені у таблиці 1.1.

Таблиця 1.1.

Дані про деякі елементарні частинки атома

Частинка	Символ	Маса частинки		Заряд, Кл
		абсолютна маса, кг	відносна маса	
Протон	p	$1,673 \cdot 10^{-27}$	1,007276	$+1,602 \cdot 10^{-19}$
Нейтрон	n	$1,675 \cdot 10^{-27}$	1,008665	0
Електрон	e	$9,109 \cdot 10^{-31}$	0,000549	$-1,602 \cdot 10^{-19}$

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*.

Приклади ядер ізотопів, ізобарів та ізотонів:

Ізотопи	${}_{20}^{40}\text{Ca}$ (20p, 20n);	${}_{20}^{42}\text{Ca}$ (20p, 22n);	${}_{20}^{43}\text{Ca}$ (20p, 23n)
Ізобари	${}_{18}^{40}\text{Ar}$ (18p, 22n);	${}_{19}^{40}\text{K}$ (19p, 21n);	${}_{20}^{40}\text{Ca}$ (20p, 20n)
Ізотони	${}_{54}^{136}\text{Xe}$ (54p, 82n);	${}_{56}^{138}\text{Ba}$ (56p, 82n);	${}_{57}^{139}\text{La}$ (57p, 82n)

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 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

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.

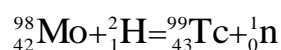
Розділ хімії, що вивчає радіоактивні елементи та їхні властивості, називається радіохімією. Для здійснення ядерної реакції частинка, що бомбардує ядра атомів, повинна мати велику енергію. Існують спеціальні установки (циклотрони, синхрофазотрони та інші прискорювачі), які дають змогу надавати елементарним 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).

В основі ядерних реакцій, як і в основі хімічних процесів, лежить закон збереження маси речовини та її енергії. Тому в рівняннях ядерних реакцій сумарні масові числа та сумарні атомні номери вихідних реагентів і продуктів реакції повинні бути однакові.

Для написання ядерних реакцій використовують такі позначення елементарних частинок:

Назва частинки	ядро Гелію	протон	нейтрон	електрон	позитрон	ядро Дейтерію	гама промені
Символ частинки	$\alpha, {}^4_2\text{He}$	${}_1^1\text{p}, {}_1^1\text{H}$	$n, {}_0^1\text{n}$	$\bar{e}, {}_{-1}^0\text{e}, \beta^-$	${}_{+1}^0\text{e}, \beta^+$	${}_1^2\text{H}, \text{D}$	γ

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 Тс:



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.

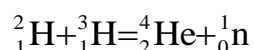
Для атомної енергетики дуже важливою сировиною є Уран, особливо нуклід Уран-235, вміст якого у природній Урановій руді досягає 0,7 %. Захоплюючи нейтрони, ядра атомів Урану-235 розпадаються на два осколки з приблизно однаковими масами. Під час цього розпаду випускається кілька нейтронів—вторинні нейтрони 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 набутися 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 тем-

ператури 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.

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 електромагнітними

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. Змістком**. У 1900 р. М. Змістк 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 Змістка:

$$E=h\nu,$$

де h — стала Змістка, 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 орбітали на іншу супроводжується випромі-

нюванням 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:

$$\Delta E = h\nu.$$

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

Виникнення ліній у спектрі випромінювання речовин зумовлене тим, що при нагріванні атоми елемента поглинають енергію і переходять у збуджений стан, тобто електрони атома переходять на атомні орбіталі більш віддалених від ядра електронних шарів. У такому збудженому стані атоми знаходяться лише $10^{-8} - 10^{-10}$ с. Випромінюючи енергію, електрони повертаються на атомні орбіталі, розміщені ближче до ядра. Випромінювання збудженими атомами енергії обумовлює появу в спектрі випромінювання речовини смуги з певною довжиною хвилі. Спектральні лінії водню, розміщені у видимій області, виникають при переході його збуджених електронів на другий енергетичний рівень – серія Бальмера (рис. 1.2.).

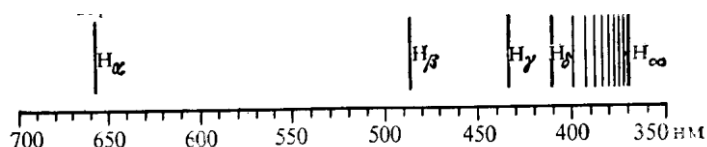


Рис. 1.2. Видимий спектр водню

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 по-

ложення 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:

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

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:

$$p = mv$$

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**.

У квантово-механічній моделі атома, згідно з принципом невизначеності Гейзенберга, положення електрона точно вказати неможливо. Тому вводиться поняття про імовірність знаходження електрона в даній точці навколо ядерного простору або в об'ємі dv (поняття про електронну хмару).

Електронна хмара – це схематичне зображення електрону, “розмазаного” по усьому об'єму атому, тобто область простору близ ядра атому, у котрій зосереджена велика частина заряду ядра і маси електрона. Електронна хмара не має різко окреслених меж.

Якщо зобразити положення електрона в атомі водню крапками, густина яких пропорційна імовірності знаходження електрона в даній області навколо ядерного простору, то утворюється шароподібна електронна хмара. Попе-

речний розріз такої кулі матиме вигляд кола, в якому густина точок зменшується із збільшенням відстані від ядра. Хмара буде найбільш щільною в тій області, де більше число крапок, тобто в області найбільшої імовірності знаходження електрона (рис. 1.3.).

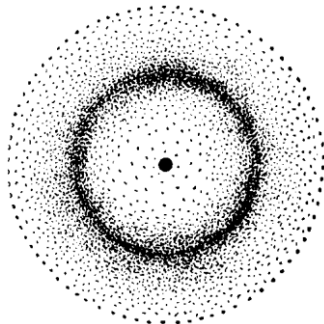


Рис. 1.3. Електронна хмара s-електрона атома Гідрогена.

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 особ-

ливості відповідної орбіталі.

Згідно з квантово-механічною моделлю, електрон у атомі може знаходитися лише у певних квантових станах, тобто може мати лише певні значення енергії. Стан атома з найменшою енергією називають нормальним або основним. Стан із більш високим, ніж основний, рівнем енергії – збудженим.

У нормальному стані атом може існувати нескінченний час, у збудженому лише 10^{-8} - 10^{-10} с. Збудження атома відбувається при нагріванні, освітленні, дії електророзряду.

Головне квантове число (n) визначає енергію електрона в атомі, енергію зв'язку електрона з ядром і, як наслідок, енергію атома та розміри електронної хмари.

Для атомів елементів періодичної системи, які знаходяться у нормальному стані, головне квантове число приймає значення від 1 до 7, при збудженні воно змінюється від 1 до ∞ .

Сукупність електронів атома, стан яких характеризують однаковим значенням головного квантового числа, утворює **електронний шар або енергетичний рівень**.

При зображенні електронних формул атомів головне квантове число позначають відповідною арабською цифрою 1, 2, 3 і т. д. Заповнені енергетичні рівні позначають великими літерами латинського алфавіту:

Номер енергетичного рівня	1	2	3	4	5	6	7
Позначення рівня	K	L	M	N	O	P	Q

Так, для елементів першого періоду – Гідрогену і Гелію – існує лише один основний квантовий рівень: K ($n = 1$): для елементів другого періоду є два значення головного квантового числа, тобто два енергетичні рівні: K ($n = 1$) і L ($n = 2$); для елементів третього періоду – три енергетичні рівні: K ($n = 1$), L ($n = 2$) і M ($n = 3$) 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 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. 1.4) або більш складні форми (d-, f-)

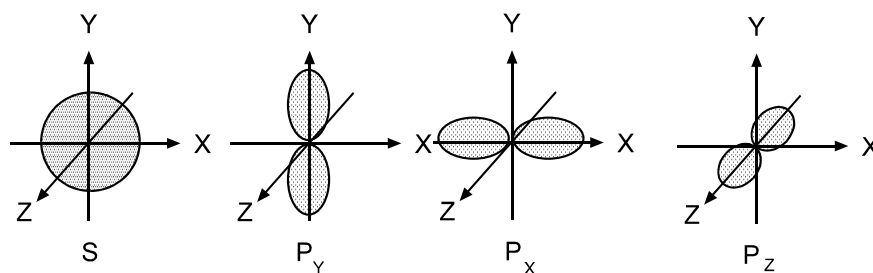


Рис. 1.4. Форми s- та p-орбіталей.

Згідно з рівнянням Шредінгера, орієнтація електронної хмари в просторі також чітко визначена і залежить від значення

магнітного квантового числа m , яке визначає орієнтацію електронної хмари у просторі відносно напрямку зовнішнього магнітного поля 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 s . Приймають, що спіновий момент зумовлений обертанням електрона навколо власної осі в той або інший бік

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: $\downarrow\uparrow$. Протилежно направлені спіни двох електронів називають антипаралельними.

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 ду-

же 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 електроном 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 .

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 (принцип найменшої 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. Враховуючи можливі значення квантових чисел, обчислюють максимальне число орбіталей на енергетичних рівнях та підрівнях і число електронів на цих орбіталах. Для обчислення числа електронів слід враховувати, що кожна атомна орбіталь містить два електрони, які відрізняються лише значенням s (табл. 1.2)

Таблиця 1.2.

Квантовий стан електронів, ємкість енергетичних рівнів та підрівнів

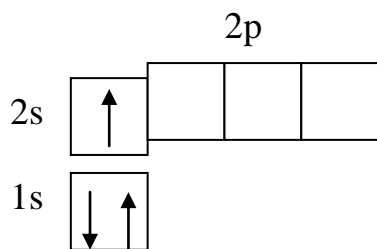
Енергетичний рівень		Енергетичний підрівень		Можливі значення магнітного квантового числа	Число орбіталей		Максимальне число електронів	
літерні позначення	числові значення	значення l	тип орбіталі		на підрівні $2l+1$	на рівні n^2	на підрівні $2(2l+1)$	на рівні $2n^2$
K	1	0	s	0	1	1	2	2
L	2	0	s	0	1	4	2	8
		1	p	-1, 0, +1	3		6	
M	3	0	s	0	1	9	2	18
		1	p	-1, 0, +1	3		6	
		2	d	-2, -1, 0, +1, +2	5	10		
N	4	0	s	0	1	16	2	32
		1	p	-1, 0, +1	3		6	
		2	d	-2, -1, 0, +1, +2	5		10	
		3	f	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7	14		

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 (*електронно-графічна формула*) $\boxed{\downarrow}$, 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 схематичне зображення його:



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 схе-

ма, 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 головного 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.

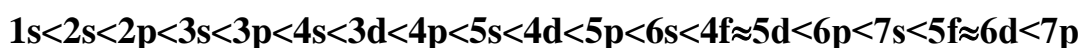
Послідовність заповнення електронами енергетичних підрівнів атомів на-

ступних 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)

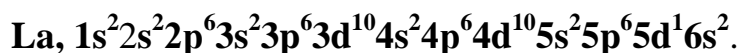
Енергетичний підрівень	3s	3p	3d	4s	4p
Сумма ($n+l$)	3+0=3	3+1=4	3+2=5	4+0=4	4+1=5
Порядок заповнення	3s	3p	4s	3d	4p

Послідовність енергетичних рівнів електронів у порядку зростання їх енергії



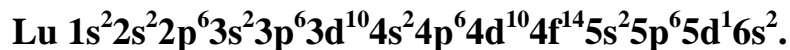
Це пояснюється тим, що енергію електрона більшою мірою визначає не орбітальне, а головне квантове число. Ось чому спочатку повинен заповнюватися електронами 3d підрівень а потім 4p-підрівень, і електронна формула атома Скандію буде $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$. У решти атомів елементів четвертого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

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 заповнюватися 5d-підрівень передостаннього енергетичного рівня, і його електронна формула така:

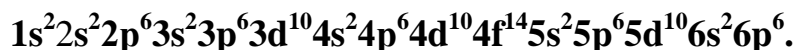


Проте в атомах наступних елементів з протонними числами 58—71 (Лантанодів) з'являються 4f-електрони. В атомі останнього елемента цієї родини четвертий електронний шар досягає повного завершення і стабілізації, електронна

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

На електронну будову деяких атомів впливає симетрія розподілу електронів на атомних орбіталях енергетичних підрівнів.

Електронна конфігурація повністю та наполовину заповнених електронами підрівнів має високу енергетичну стійкість, тому реалізація таких конфігурацій більш імовірна, ніж конфігурацій з незавершеними підрівнями (правило симетрії)

Утворення симетричних електронних конфігурацій можливо за рахунок проскоку (переходу) електрона з одного енергетичного рівня на другий. Перехід електрона у цьому випадку зумовлений зменшенням енергії атома і можливий між близькими за енергією атомними орбіталями різних підрівнів. Наприклад, відбувається перехід електронів з 4s- на 3d-орбіталі для атомів Хрому та Купруму, з 5-s на 4d-орбіталі для атомів Молібдену, Аргентуму та Паладію. 3d-Підрівень починає заповнюватися електронами у елемента четвертого періоду Скандію ${}_{21}\text{Sc}$, який має електронну формулу $[\text{Ar}] 4s^2 3d^1$. Наступний за Скандієм елемент Титан ${}_{22}\text{Ti}$ має формулу $[\text{Ar}] 4s^2 3d^2$, відповідно у Ванадію ${}_{23}\text{V}$ з'являється ще один d-електрон і його електронну конфігурацію описують формулою $[\text{Ar}] 4s^2 3d^3$. Електронна формула атома Хрому ${}_{24}\text{Cr}$ повинна мати вигляд: $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$. Однак, внаслідок енергетично вигідного переходу електрона з

4s- на 3d-орбіталь утворюється електронна конфігурація з наполовину заповненим 3d-підрівнем і Хром має електронну формулу $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$. Така електронна конфігурація хрому сприяє підвищенню симетрії електронного розподілу і зменшенню енергії атома.

Контрольні запитання:

1. Які експериментальні дослідження в галузі фізики підтвердили складність будови атома?
2. Який процес називають радіоактивністю? Наведіть основні типи радіоактивних перетворень.
3. Що є предметом вивчення радіохімії? Наведіть позначення елементарних частинок, які використовують для написання ядерних реакцій. Яке значення має відкриття штучної радіоактивності для науки, медицини, сільського господарства і промисловості?
4. Дайте визначення поняттям „електрон“, „нейтрон“, „протон“, „ізоп“, „ізобар“, „ізотон“.
5. Укажіть склад атома на основі сучасної квантово-механічної теорії.
6. Сформулюйте основні положення теорії Н. Бора трьома постулатами та поясніть їх значення для вивчення спектрів випромінювання простих речовин.
7. Сформулюйте основні положення сучасної квантової механіки: корпускулярно-хвильова двоїстість електрона, рівняння Луї де Бройля; принцип невизначеності Гейзенберга; рівняння Шредінгера.
8. Укажіть фізичний зміст та наведіть значення квантових чисел, які характеризують атомні орбіталі.
9. Сформулюйте принципи та правила, які визначають послідовність заповнення електронами атомних орбіталей: принцип найменшої енергії, принцип Паулі, правило Гунда, два правила Клечковського, правило симетрії.
10. Як складаються електронні та електронно-графічні формули атомів еле-

ментів?

Тестові завдання:

1. Атомний номер хімічного елемента характеризує:
 - A. Кількість нейтронів у ядрі атома.
 - B. Кількість протонів у ядрі атома.
 - C. Кількість нуклонів у ядрі атома.
 - D. Кількість нейтронів і протонів у ядрі атома.
 - E. Масу ядра атома.
2. Число протонів у ядрі атома характеризує:
 - A. Масу ядра атома.
 - B. Кількість нуклонів у ядрі атома.
 - C. Кількість нейтронів і протонів у ядрі атома.
 - D. Заряд електрона.
 - E. Заряд ядра і належність атома до даного хімічного елемента.
3. Масове число A дорівнює:
 - A. Добутку чисел протонів Z та нейтронів N .
 - B. Різниці чисел протонів Z та нейтронів N .
 - C. Сумі чисел протонів Z та нейтронів N .
 - D. Кількості протонів Z у ядрі атома.
 - E. Кількості нейтронів N у ядрі атома
4. Заряд електрона e дорівнює:
 - A. 0 Кл
 - B. $+1,602 \cdot 10^{-10}$ Кл
 - C. $-1,602 \cdot 10^{-10}$ Кл
 - D. $+1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл
 - E. $-1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл
5. Заряд нейтрона n дорівнює:
 - A. $-1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл

B. $-1,602 \cdot 10^{-10}$ Кл

C. $-1,602 \cdot 10^{-10}$ Кл

D. 0 Кл

E. $+1,602 \cdot 10^{-10}$ Кл

6. Маса електрона дорівнює:

A. $9,11 \cdot 10^{-31}$ кг

B. $9,11 \cdot 10^{-21}$ кг

C. $9,11 \cdot 10^{-11}$ кг

D. $9,11 \cdot 10^{-1}$ кг

E. 9,11 кг

7. Символ частинки ядра Гелію у ядерних реакціях має позначення:

A. ${}_1^1\text{p}, {}_1^1\text{H}$

B. $\alpha, {}_2^4\text{He}$

C. $n, {}_0^1\text{n}$

D. $\bar{e}, {}_{-1}^0\text{e}$

E. ${}_1^2\text{H}, \text{D}$

8. Символ протона у ядерних реакціях має позначення:

A. $\alpha, {}_2^4\text{He}$

B. $n, {}_0^1\text{n}$

C. $\bar{e}, {}_{-1}^0\text{e}$

D. ${}_{+1}^0\text{e}, \beta^+$

E. ${}_1^1\text{p}, {}_1^1\text{H}$

9. На основі електронної будови атома ${}_{23}^{11}\text{Na}$ вкажіть сумарне число нейтронів у цьому атомі:

A. 1

B. 2

C. 12

D. 23

E. 11

10. Максимальне число електронів на підрівні визначається за формулою:

A. $2(2n + 1)$

B. $2(2s + 1)$

C. $2(2m + 1)$

D. $(2l + 1)$

E. $2(2l + 1)$

11. Головне квантове число n визначає:

A. Енергію електрона в атомі, енергію зв'язку електрона з ядром і, як наслідок, енергію атома та розміри електронної хмари.

B. Енергію енергетичного підрівня і характеризує форму електронної хмари (орбіталі).

C. Орієнтацію електронної хмари у просторі відносно напрямку зовнішнього магнітного поля на даному енергетичному підрівні.

D. Спіновий момент, який зумовлений обертанням електрона навколо власної осі в той або інший бік.

E. Енергію енергетичного підрівня.

12. Укажіть послідовність енергетичних рівнів електронів у порядку зростання їх енергії:

A. $2s < 1s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s$

B. $1s < 2p < 2s < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s$

C. $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s$

D. $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 3d < 4s < 4p < 5s < 4d < 5p < 6s$

E. $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d < 6s < 5p$

1.2. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН

I ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА Д.І. МЕНДЕЛЄЄВА

Теоретичні питання:

Історія відкриття періодичного закону Д.І. Менделєєва. Періодична система елементів. Залежність властивостей елементів від положення в періодичній системі елементів. Значення періодичного закону і періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва.

Історія відкриття періодичного закону Д.І. Менделєєва

Найважливішою подією в хімії після розробки атомно-молекулярної теорії було відкриття періодичного закону. У середині XIX 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 XIX 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 триад*. 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 поясню-

вальному 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.

Проте, складаючи періодичну систему елементів, Д.І. Менделєєв як би порушує сформований ним закон, розміщуючи на підставі хімічних властивостей Аргон ($Ar_{(Ar)}=39,9$) перед Калієм ($Ar_{(K)}=39,1$); Кобальт ($Ar_{(Co)}=58,9$) перед Нікелем ($Ar_{(Ni)}=58,7$); Теллур ($Ar_{(Te)}=127,6$) перед Йодом ($Ar_{(I)}=126,9$), які за значенням атомних мас знаходяться не на своїх місцях. Дослідження англійського фізика Генрі Дж. Мозлі підтвердили правильність розміщення в періодичній системі цих елементів. Унікальність наукового передбачення Д.І. Менделєєва в тому, що періодичний закон він відкрив майже за півстоліття до появи

першої моделі будови атома, тому у формулюванні закону він використовує єдину на той момент кількісну характеристику атома – атомну масу, і проте періодичний закон повністю відображав електронну будову атома.

До 1913 року Дж. Мозлі зняв рентгенівські спектри випромінювання всіх відомих на той час хімічних елементів. Аналізуючи ці спектри Дж. Мозлі встановив, що при збільшенні атомного номера елементу довжини хвиль для однакових ліній одноатомних серій закономірно зміщуються в область коротших хвиль. На підставі експериментальної встановленої залежності в 1913 р. Мозлі сформулював закон, згідно якому: ***корінь квадратний з частоти конкретної лінії однакових серій рентгенівського спектру випромінювання елементів прямо пропорційний їх атомарному номеру:***

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a(Z - b) \text{ або } \nu = a(Z - b),$$

де λ – довжина хвилі;

ν – частота випромінювання;

Z – атомний номер елементу;

a і b – експериментально визначені константи, однакові для аналогічних ліній даної серії рентгенівського випромінювання

Роботи Дж. Мозлі підтвердили, що істиною причиною періодичної зміни властивостей елементів є не атомні маси, а позитивні заряди ядер атомів, які чисельно дорівнюють атомним номерам елементів.

Відкриття Дж. Мозлі дозволило дати сучасне формулювання періодичного закону:

Властивості хімічних елементів, а також форми і властивості їх сполук періодично змінюються залежно від величини заряду ядер їх атомів

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 періоді знаходяться елементи з однаковим числом заповнених енергетичних рівнів. Номер періоду, в якому розташований елемент, дорівнює значенню головного квантового числа його зовнішнього енергетичного рівня (n) і визначає загальне число енергетичних рівнів.

У елементів малих періодів заповнюється електронами лише зовнішній енергетичний рівень. У елементів великих періодів заповнюються електронами підрівні зовнішнього, передзовнішнього і третього ззовні енергетичних рівнів. Число елементів в періоді визначають числом електронів, які заповнюють вказані підрівні. Наприклад, у елементів другого періоду заповнюються електронами $2s$ і $2p$ енергетичні підрівні, які містять вісім електронів. У свою чергу, третій період містить вісім елементів. У елементів четвертого періоду заповнюються електронами $4s$ і $4p$ атомні орбіталі зовнішнього енергетичного рівня, а також атомні орбіталі $3d$ енергетичного підрівня. Всього дев'ять атомних орбіталей, на яких розташовано 18 електронів, тому четвертий період включає 18 елементів. Кожен період починається лужним металом, що має на зовнішньому енергетичному рівні один електрон, і закінчується благородним газом з повніс-

ттю заповненим електронами зовнішнім енергетичним рівнем.

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 лугу 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 непослідовність 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 розміщені 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 розміщені 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.

Існування в одній групі елементів головної і побічної підгруп, що відрізняються за хімічними властивостями, обумовлено наявністю у атомів цих елементів однакового числа валентних електронів. У цьому полягає **фізичний сенс номера групи: елементи однієї групи утворюють з'єднання з однаковим вищим ступенем окислення, рівним номеру групи.** У найвищому ступені окис-

нення елементи головної і побічної підгруп утворюють схожі по хімічних властивостях оксиди і гідроксиди. Наприклад, елементи VII А групи – галогени, на зовнішньому енергетичному рівні мають сім валентних електронів загальної електронної формули ns^2np^5 і є неметалами. Елементи підгрупи Мангану (метали) також мають сім валентних електронів, проте вони розташовані в зовнішньому і передзовнішньому електронних шарах. Їх загальна електронна формула $(n-1)d^5ns^2$. Наявність двох електронів на зовнішньому енергетичному рівні визначає їх металеві властивості. Проте, у найвищому ступені окиснення елементи обох підгруп утворюють кислотні оксиди Cl_2O_7 і Mn_2O_7 , а їх гідроксиди є найбільш сильними мінеральними кислотами. Це перхлоратна кислота $HClO_4$ і перманганатна кислота $HMnO_4$. Сполуки цих елементів в нижчих ступенях окиснення відрізняються за властивостями. Нижчий оксид Мангану MnO — основний оксид, якому відповідає слабка основа $Mn(OH)_2$, а нижчий оксид Хлору Cl_2O — кислотний оксид, ангідрид слабкої гіпохлоритної кислоти $HClO$.

Залежно від того, який енергетичний підрівень заповнюється електронами останнім, всі елементи ділять на чотири сімейства.

Сімейство *s-елементів* містить елементи, в атомах яких заповнюється електронами *s*-підрівень зовнішнього енергетичного рівня. До цього сімейства відносяться перші два елементи кожного періоду. Оскільки на *s*-підрівні тільки одна атомна орбіталь, на якій може знаходитися лише 2 електрони, то в періодичній системі всього дві групи *s*-елементів (I А і II А). У *s*-елементів валентними є *ns*-електрони.

У сімействі *p-елементів* заповнюються електронами атомні орбіталі *p*-підрівня зовнішнього енергетичного рівня. Це останні шість елементів кожного періоду, окрім першого і сьомого. Оскільки на *p*-підрівні три атомні орбіталі, на яких 6 електронів, тому в періодичній системі 6 груп *p*-елементів (з III А по VIII А). У *p*-елементів валентними є *ns np*-електрони.

У сімействі *d-елементів* заповнюється електронами *d*-підрівень передзовнішнього енергетичного рівня, а на *s*-підрівні зовнішнього енергетичного рівня залишається один або два електрони. Окрім Паладію, у якого на зовнішньому

енергетичному рівні немає електронів. Оскільки на d -підрівні 5 атомних орбіталей, на яких може знаходитися 10 електронів, тому в періодичній системі в кожному періоді, починаючи з 4-го, міститься 10 d -елементів. Вони розташовані в четвертому і п'ятому періодах між s - і p -елементами, а в шостому періоді – між f - і p -елементами. Це елементи побічних підгруп, їх іноді називають перехідними елементами. У d -елементів валентними є $(n-1) d ns$ -електрони. Оскільки у d -елементів заповнюється електронами d -підрівень передзовнішнього електронного шару, їх властивості із збільшенням заряду ядра елемента змінюються трохи.

У сімействі ***f-елементів*** заповнюється електронами f -підрівень третього ззовні енергетичного рівня, а в зовнішньому енергетичному рівні цих елементів містяться два s -електрона, на передзовнішньому – 1-10 d -електрона. Оскільки на f -підрівні 7 атомних орбіталей, на яких може знаходитися 14 електронів, то в періодичній системі в 6-му і 7-му періодах містяться 14 f -елементів, розташованих між s - і d -елементами. Це лантаноїди і актиноїди. У f -елементів валентними є $(n-2) f ns$ -електрони.

Отже, в періодичній системі властивості елементів, їхні атомні маси, валентність, хімічний характер змінюються як у групах, так і в періодах у певній послідовності. Знаючи положення елемента в таблиці, можна досить точно визначати його властивості, оскільки місце елемента в таблиці визначається його властивостями.

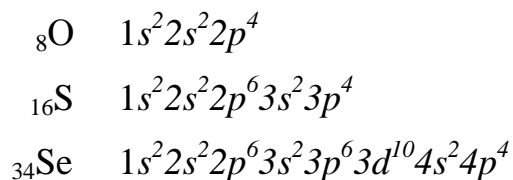
Залежність властивостей елементів від положення в періодичній системі

Теорія будови атома пояснює також періодичність зміни хімічних і фізичних властивостей елементів і їх з'єднань. Зростання зарядів атомних ядер від 1 до 110 і, відповідно, зростання числа електронів в атомах приводить до періодичного повторення зовнішніх електронних конфігурацій атомів

Оскільки хімічні властивості елементів і їх з'єднань залежать від електрон-

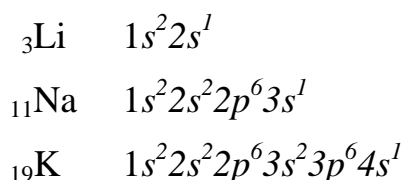
ної конфігурації валентних електронів, то вони також змінюються періодично. У цьому полягає *фізичний сенс* періодичного закону.

Наприклад, халькогени проявляють схожі хімічні властивості тому, що мають однакову електронну конфігурацію зовнішнього електронного шару ns^2np^4 .



Наявність шести зовнішніх електронів зумовлює їх неметалічні властивості, високу окислювальну активність, а також кислотні властивості їх оксидів і гідроксидів.

Лужні метали, що мають на зовнішньому енергетичному рівні один електрон загальної формули ns^1 і завершений передзовнішній енергетичний рівень, мають схожі хімічні властивості. Наявність одного валентного електрона на зовнішньому рівні зумовлює їх металеві властивості, високу відновну активність, основні властивості їх оксидів і гідроксидів.



Таким чином, електронні аналоги є аналогами хімічними.

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 ра-

діуси 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 однаково, 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 іон) або приєднувати (перетворюватись на негативно заряджений іон) електрони. Ця здатність кількісно характеризується відповідно енергією іонізації атома (I , кДж/моль) та його спорідненістю до електрона (E , кДж/моль або еВ).

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

Енергія іонізації у періодах зліва направо збільшується, а в головних підгрупах зверху донизу – зменшується.

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.інш. Енергію іонізації виражають у кілоджоулях на моль (кДж/моль), а потенціал іонізації в електронвольтах на атом (еВ/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 еВ.

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 структур 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 р-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 іонізації і спорідненість до електрона. Для характеристики здатності атома утримувати електрони американський хімік Л. Полінг запропонував величину, яку він назвав **електронегативністю χ (ксі)**.

Мірою електронегативності атома є півсума енергії його іонізації та спорідненості до електрона

$$\chi = \frac{1}{2}(I + E)$$

де I – енергія іонізації, кДж/моль,

E – енергія спорідненості до електрону, кДж/моль або еВ.

Значення електронегативності атомів деяких елементів відносно електронегативності атома Флуору, яка прийнята такою, що дорівнює 4, подано в табл. 1.3. З таблиці видно, що неметали мають вищу електронегативність, ніж метали. Чим активніший метал, тим менша його електронегативність, навпаки, чим активніший неметал, тим більша його електронегативність.

Таблиця 1.3.

Відносна електронегативність атомів деяких елементів
(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.

Таким чином, фізичні і хімічні властивості атомів хімічних елементів, простих речовин та їх сполук змінюються періодично (табл. 1.4).

Таблиця 1.4.

Періодичність змін властивостей атомів елементів та їх сполук

Властивість	Зміна	
	по періоду	по головній підгрупі
Атомний радіус	зменшується	збільшується
Енергія іонізації	збільшується	зменшується

Енергія спорідненості до електрона	збільшується	зменшується
Відносна електронегативність	збільшується	зменшується
Кислотність оксидів і гідроксидів, окислювальні та неметалічні властивості	збільшуються	зменшуються
Основність оксидів і гідроксидів, відновні та металічні властивості	зменшуються	збільшуються

Внутрішня періодичність зумовлена немонотонною зміною фізичних властивостей у межах періоду. У періоді із збільшенням атомного номера елемента збільшення енергії іонізації та зменшення атомних радіусів містить максимуми і мінімуми.

Для кожного періоду слід зазначити загальні закономірності немонотонної зміни енергії іонізації: у елементів III A групи (B, Al, Ga), які містять ns^2np^1 зовнішні електрони, енергія іонізації порівняно з елементами II A групи зменшується внаслідок екрануючої дії ns^2 електронів.

Також зменшується енергія іонізації у елементів VI A групи (O, S, Se), які містять ns^2np^4 зовнішні електрони, що пояснюється взаємним відштовхуванням спарених p -електронів.

Для великих періодів внутрішня періодичність проявляється у підсиленні металічних властивостей елементів середини періоду при загальному їх зменшенні у межах періоду. Найбільш виражені металічні властивості проявляють елементи I B групи (Cu, Ag, Au), що виправдовує розділ великих періодів на два ряди.

Вторинна періодичність пояснює немонотонну зміну властивостей елементів (енергії іонізації, теплоти утворення, атомних радіусів) у межах головної підгрупи. Відомо, що при збільшенні атомного номера елемента у підгрупі його атомний радіус зростає, а енергія іонізації зменшується. Розглядаючи зміну атомних радіусів і суму енергій іонізації елементів IV A групи (Si, Ge, Sn, Pb), спостерігають такі закономірності: як очікувалось, атом елемента третього періоду вуглецю, і менше значення енергії іонізації. Оскільки у елемента четвертого періоду Германію у другому зовні енергетичному рівні з'являються

десять $3d$ -електронів, його атомний радіус зменшується, і відповідно порівняно з Силіцієм збільшується енергія іонізації. У елемента п'ятого періоду Станума електронна будова аналогічна Германію, у нього заповнені електронами $4d$ -орбіталі, але у атома Станума зростає число електронних шарів, тому він має більший атомний радіус і меншу величину енергії іонізації. Якби наступний за Станумом Плюмбум мав аналогічну електронну конфігурацію, його сумарна енергія іонізації повинна закономірно зменшуватися. Але у Плюмбуму крім $5d$ -орбіталей, заповнені електронами ще $4f$ -орбіталі, що приводить до подальшого зменшення атомних радіусів і відповідно збільшення енергії іонізації у порівнянні зі Станумом.

Вторинна періодичність атомів елементів від Силіцію до Германію та від Стануму до Плюмбуму у Германію зумовлена проникненням s -електронів під екран десяти $3d$ -електронів і у Плюмбуму під екран чотирнадцяти $4f$ - та десяти $5d$ -електронів.

Значення періодичного закону та 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 різочу відмінність цих двох елементів за хімічними властивостями. Це має прямий 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 ; талій (III) йодид 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 побли-

зу 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 ека-Алюмінію (ЕІ), 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.

Подальший 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, у 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.

Контрольні запитання:

1. Наведіть та надайте характеристику відомим спробам класифікації хімічних елементів вченими - попередниками Д.І. Менделєєва?
2. Сформулюйте періодичний закон Д.І. Менделєєв, який було відкрито у 1869 р., і наведіть його переваги та недоліки.
3. Наведіть математичний вираз закону Дж. Мозлі. Дайте сучасне формулювання періодичного закону.
4. Яку структуру має періодична система. Дайте визначення поняттям період, ряд, група, підгрупа.
5. Поясніть за якою ознакою елементи об'єднуються в s -, p -, d -, f -сімейства, а також причину розміщення f -елементів в одній клітині короткої форми періодичної системи.
6. Поясніть періодичний характер зміни хімічних властивостей простих речовин та сполук елементів як функцію електронної будови атомів.
7. Поясніть порядок зміни атомних та іонних радіусів у періодах та головних підгрупах із збільшенням заряду ядра атома.

8. Поясніть періодичність зміни енергії іонізації, енергії спорідненості до електрона, електронегативності, ступеня окиснення, металічних та неметалічних властивостей простих речовин та їх окислювально-відновної активності.
9. Чим зумовлена внутрішня і вторинна періодичність?
10. Яке загальнонаукове і філософське значення має періодичний закон і періодична система елементів Д.І. Менделєєва.

Тестові завдання:

1. У якому році Д.І. Менделєєв відкрив періодичний закон?
 - A. 1669.
 - B. 1769.
 - C. 1869.
 - D. 1969.
 - E. 1889.
2. Згідно сучасного формулювання періодичного закону, властивості хімічних елементів, а також форми і властивості їх сполук перебувають у періодичній залежності
 - A. від величини атомних ваг елементів;
 - B. від величини заряду ядер їх атомів;
 - C. від кількості нейтронів у ядрах їх атомів;
 - D. від кількості електронів на першому енергетичному рівні;
 - E. від кількості ізотопів.
3. Максимальний ступінь окиснення елемента, як правило, дорівнює
 - A. номеру групи в періодичній системі;
 - B. номеру підгрупи в періодичній системі;
 - C. номеру періода;
 - D. номеру ряду;
 - E. різниці між позитивним ступенем окиснення та числом 8.
4. Одна з класифікацій хімічних елементів ґрунтується на будові їх електронних оболонок. У відповідності до неї всі елементи можна поділити на

- s-, p-, d- і f-елементи. Які з наведених елементів належать лише до p- елементів?
- A. Al, Pt, N
 - B. Ag, Mg, O
 - C. Na, Ca, Fe
 - D. Cl, S, N
 - E. Fe, Cu, Cr
5. Одна з класифікацій хімічних елементів ґрунтується на будові їх електронних оболонок. У відповідності до неї всі елементи можна поділити на s-, p-, d- і f-елементи. Які з наведених елементів належать лише до d- елементів?
- A. Al, Pt, N
 - B. Ag, Mg, O
 - C. Na, Ca, Fe
 - D. Cl, S, N
 - E. Fe, Cu, Cr
6. Серед лужних металів величина енергії іонізації найбільша у:
- A. Li
 - B. K
 - C. Na
 - D. Rb
 - E. Cs
7. Одна з класифікацій хімічних елементів ґрунтується на будові їх електронних оболонок. Згідно неї всі елементи можна поділити на s-, p-, d- і f- елементи. Які з наведених елементів належать до s- елементів?
- A. S, P, Cl
 - B. Be, Mg, Al
 - C. K, Ca, Sr
 - D. Mn, Br, Mo
 - E. P, S, Cr

8. Який запис електронної конфігурації валентних електронів відповідає елементу 4-ого періоду VI групи головної підгрупи:
- A. $4s^1 3d^5$
 - B. $4s^2 4p^4$
 - C. $6s^2 6p^2$
 - D. $6s^2 5d^2$
 - E. $3s^2 3p^4$
9. Чим відрізняються великі періоди елементів від малих?
- A. Наявністю металів.
 - B. Наявністю неметалів.
 - C. Наявністю s- елементів.
 - D. Наявністю d і f- елементів.
 - E. Наявністю інертних газів.
10. Атомний та йонний радіуси в ряду O – S – Se – Te закономірно
- A. збільшуються;
 - B. зменшуються;
 - C. зменшуються, а потім збільшуються;
 - D. збільшуються, а потім зменшуються;
 - E. не змінюються.
11. Укажіть ступінь окиснення Сульфуру, якому відповідає октет електронів на зовнішньому електронному рівні
- A. +2
 - B. +4
 - C. +6
 - D. 0
 - E. -2
12. Серед елементів другого періоду величина електронегативності найбільша у:
- A. Be
 - B. N

C. F

D. O

E. Li

1.3. ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Теоретичні питання:

Типи хімічного зв'язку. Ковалентний зв'язок. Метод валентних зв'язків. Іонний зв'язок. Металічний зв'язок. Сили міжмолекулярної взаємодії. Водневий зв'язок. Агрегатний стан речовини.

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.

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.

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

На рис. 1.5 наведено залежність енергії взаємодії двох атомів Гідрогену від відстані між їхніми ядрами. Під час зближення атомів Гідрогену, електрони яких мають однаково напрямлені спіни (крива а), енергія системи монотонно зростає, зближення атомів Гідрогену стає енергетичне не вигідним, і молекула утворитись не може. Коли ж зближуються атоми, електрони яких мають протилежно напрямлені спіни (крива б), 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 .

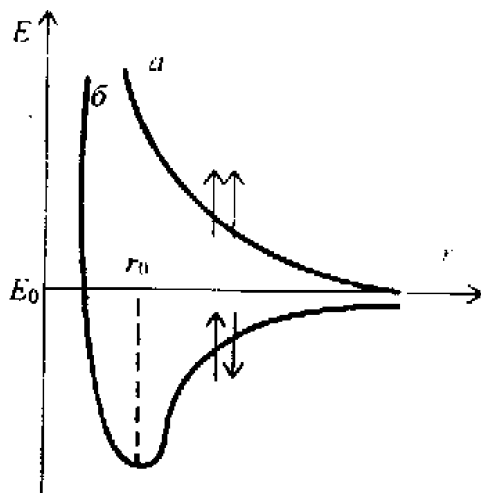


Рис. 1.5. Енергія системи, що складається з двох атомів Гідрогену.

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. 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. 1.6).

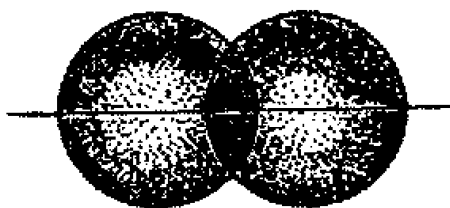
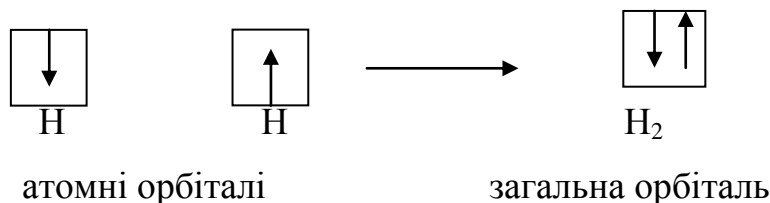
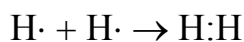


Рис. 1.6. Схеми перекривання атомних електронних хмар у молекулі водню.

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 орбіталях, 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

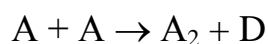
електронні хмари, тим міцніший зв'язок.

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.

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.

Ковалентний зв'язок може утворюватися за двома *механізмами: обмінному і донорно-акцепторному механізму.*

Ковалентний зв'язок може утворюватись спільною парою електронів, яка складається з неспарених електронів двох атомів, що взаємодіють. Механізм утворення хімічного зв'язку за рахунок усупільнення електронів і утворення загальних електронних пар отримав назву *обмінного.*

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.

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 міститиметься 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 р-орбіталь. Тому кратність зв'язку у молекулі СО 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 СО записують так: $:C \equiv O:$. Формула показує, що в молекулі СО 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. Тому у збудженому стані атом Карбону може утворити чотири зв'язки, наприклад, з чотирма атомами Гідрогену, Флуору.

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

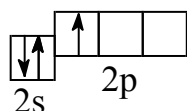
Отже, ковалентний зв'язок за донорно-акцепторним механізмом виникає внаслідок переміщення зв'язуючої пари електронів одного атома (донора) на вільну орбіталь другого атома (акцептора).

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

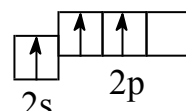
Розглянемо утворення BF_3 і BF_4^- у відповідність з методом ВС.

У атомі Бору є вакантні орбіталі. Тому під час переходу атома в збуджений стан може відбуватися розділення електронних пар за рахунок переходу електронів з 2s- на 2p-підрівень.

B

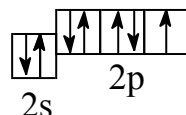


B*

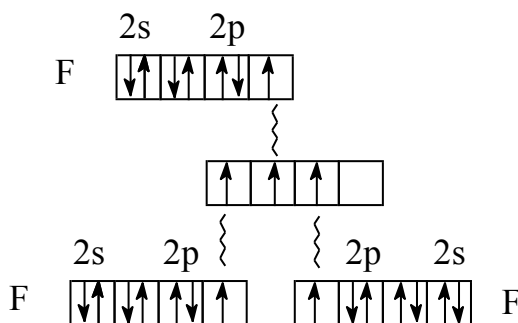


Електронно-графічна схема атома Флуору:

F

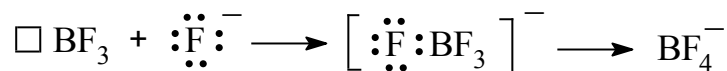


Молекула BF_3 утворюється за рахунок перекривання електронних орбіталей Бору, які зайняті у збудженому стані неспареними електронами, з електронними орбіталями Флуору. При цьому по обмінному механізму утворюються три зв'язки, рівноцінні по довжині і енергії.

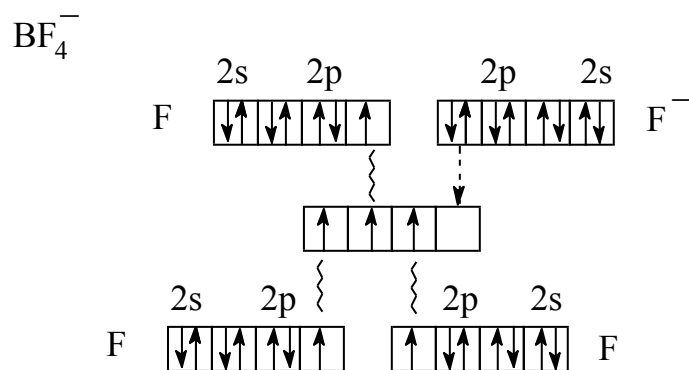
 BF_3 

Валентність Бору 3.

У молекулі BF_3 зберігається одна вакантна орбіталь, за рахунок якої може утворитися четвертий хімічний зв'язок за донорно-акцепторним механізмом:



F^- -іон є донором, атом Бору – акцептором.



Валентність Бору 4.

Валентність – число ковалентних зв'язків, які утворює атом даного елементу в основному або збудженому стані як по обмінному, так і по донорно-акцепторному механізмах або це кількість орбіталей валентного рівня, які беруть участь в утворенні хімічного зв'язку.

Ковалентний зв'язок характеризується **полярністю, поляризованістю, насичуваністю та напрямленістю.**

Полярність ковалентного зв'язку – зсув електронної пари до більш електронегативного атому.

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.

За різницею відносної електронегативності елементів ($\Delta\chi$) можливо визначити тип зв'язку між ними. Якщо $\Delta\chi = 0 - 0,4$ — зв'язок ковалентний неполярний; $\Delta\chi = 0,5-1,9$ — зв'язок ковалентний полярний; $\Delta\chi \geq 1,9$ — зв'язок іонний.

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 моле-

кули. 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.

Поляризованість – здатність молекул (і окремих зв'язків) поляризуватися під дією зовнішнього електричного поля.

Користуючись значеннями відносних електронегативності елементів, можна кількісно оцінити стан атома в сполуці у вигляді так званого *ступеня окиснення*. Під *ступенем окиснення* розуміють електричний заряд атома в сполуці, який розраховують з припущення, що сполука складається з іонів. Іншими словами, ступінь окиснення – умовний заряд, який мав би атом при повному переході електронних пар, створюючих зв'язок, до більш електронегативного атома.

Ступінь окиснення і валентність елементу в більшості випадків не збігаються. Так, в неполярних молекулах H₂ і N₂ ступеня окиснення водню і азоту дорівнюють нулю, а валентності відповідно 1 і 3:

Ковалентний зв'язок характеризується **насичуваністю**, тобто здатністю атомів брати участь в утворенні обмеженого числа ковалентних зв'язків. Завдяки насичуваності ковалентного зв'язку молекули мають строго певний хімічний

склад і існують у вигляді дискретних частинок з певною структурою (H_2 , H_2O , CH_4). Насичуваність визначає формулу хімічної сполуки. Слід зазначити, що насичуваність характерна тільки для 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 напрямленість 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.

Напрявленість (спрямованість) ковалентному зв'язку обумовлює просторову структуру молекул – *геометрію* молекул. Кількісною характеристикою спрямованості ковалентному зв'язку є валентні кути. Кути між зв'язками називаються *валентними кутами*.

Утворення ковалентного зв'язку є результатом перекривання електронних хмар взаємодіючих атомів. Залежно від способу перекривання і симетрії електронної хмари, що утворилася, розрізняють σ -, π - і δ - зв'язки (рис. 1.7).

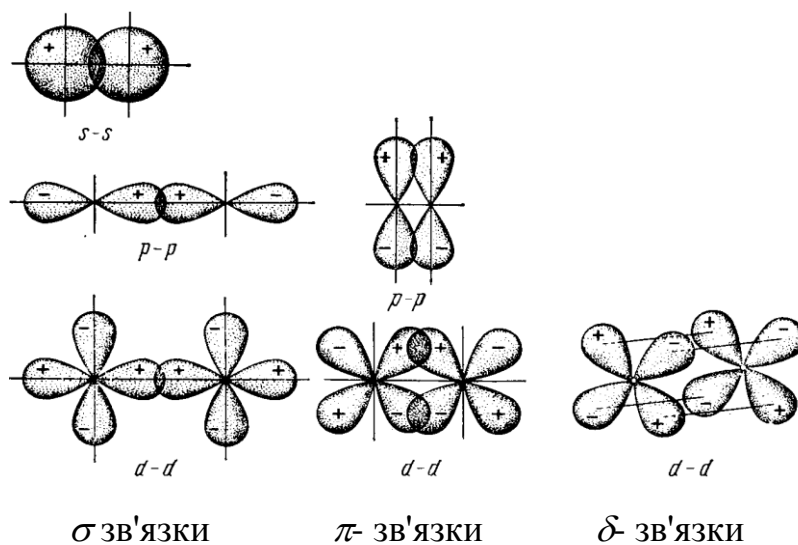


Рис. 1.7. Схема перекривання орбіталей

при утворенні σ -, π - і δ -зв'язків.

σ -зв'язки утворюються при перекриванні атомних орбіталей уздовж лінії, що сполучає центри атомів. Молекули з такими зв'язками мають лінійну форму з валентним кутом 180° (H_2 , HF , HCl).

π -зв'язки виникають при перекриванні електронних хмар, орієнтованих перпендикулярно до осі зв'язку, при цьому утворюється дві області перекривання, розташовані з обох боків від лінії, що сполучає центри атомів. Такий зв'язок виникає при взаємодії p - і d - електронних хмар, орієнтованих перпендикулярно до осі зв'язку (рис. 1.7.).

δ -зв'язки утворюються перекриванням чотирьох лопатей d -електронних хмар, розташованих у паралельних площинах (рис. 1.7.).

Хімічні зв'язки найчастіше утворюються електронами різних енергетичних станів атома. Згідно теорії гібридизації хімічні зв'язки здійснюються унаслідок перекривання змішаних, так званих *гібридних орбіталей*. Останні утворюються в результаті змішування початкових, близьких по енергії атомних орбіталей. При гібридизації початкова форма і енергія орбіталей змінюються, утворюються орбіталі однакової форми і енергії.

***sp*-гібридизація**

Гібридизація однієї s - і однієї p -орбіталі здійснюється у атома Берилію при утворенні молекули BeCl_2 . Атом Верилія утворює хімічні зв'язки у збудженому стані з електронною конфігурацією $2s^1 2p^1$.

Гібридизація однієї s - і однієї p -орбіталі призводить до утворення двох sp -гібридизованих орбіталей, розташованих симетрично під кутом 180° . Зв'язки, утворені за участю електронів цих орбіталей, також розташовуються під кутом 180° . Молекула BeCl_2 має лінійну форму: всі три атоми розташовуються на одній лінії, що сполучає центри атомів (рис. 1.8)



Рис. 1.8. sp -Гібридизація валентних орбіталей атома Берилію

sp -гібридизація валентних орбіталей здійснюється при утворенні галогенідів берилія, цинку, кадмію і ртуті.

sp^2 -гібридизація

Гібридизація однієї s - і двох p -орбіталей характерна для Бору в його з'єднаннях. У збудженому стані атом Бору має три неспарені електрони: один s - і два p -електрони. Орбіталі цих електронів утворюють три sp^2 -гібридизовані орбіталі, розташовані в одній площині під кутом 120° (рис. 1.9.). Під таким же кутом розташовуються зв'язки, утворені за участю цих орбіталей. Внаслідок sp^2 -гібридизації орбіталей атома Бору молекули галогенідів бору, ортоборатна кислота, триметилбор мають форму плоского рівнобічного трикутника з атомом Бору в центрі (рис. 1.10.).

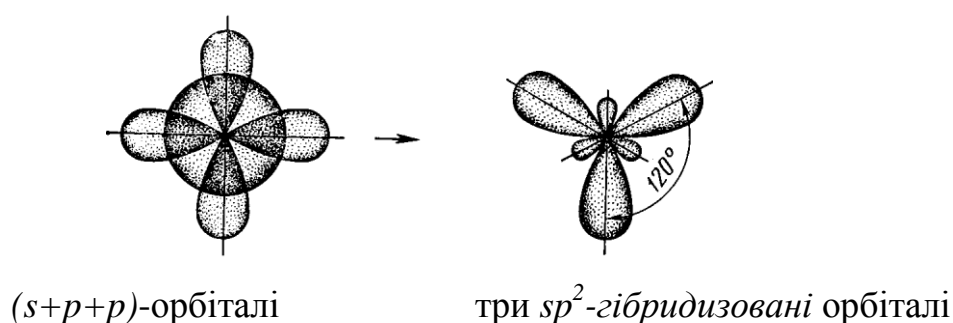


Рис. 1.9. sp^2 -Гібридизація валентних орбіталей атома Бору

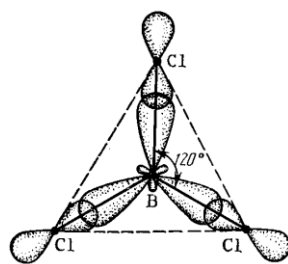


Рис. 1.10. Трикутна молекула BCl_3

sp^3 -гібридизація

У атома Карбону гібридизації піддаються одна s - і три p -орбіталі, внаслідок чого утворюються чотири sp^3 -гібридизовані орбіталі.

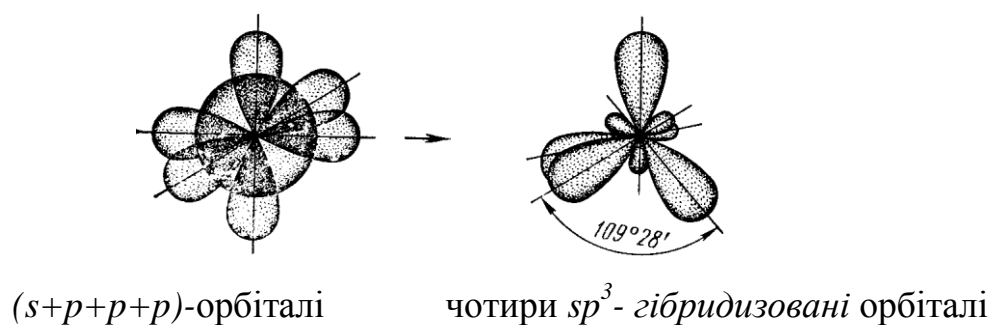


Рис. 1.11. sp^3 -Гібридизація валентних орбіталей атома Карбону

Чотири гібридні орбіталі атома Карбону розташовані під кутом $109^\circ 28'$ і направлені до вершин тетраедра, в центрі якого розташований атом Карбону. Перекриванням чотирьох гібридних орбіталей атома Карбону і s -орбіталей чотирьох атомів Гідрогену утворюється молекула метану з валентним кутом $109^\circ 28'$ (рис. 1.11.).

sp^3 -Гібридизацією атомних орбіталей пояснюється рівноцінність чотирьох зв'язків атома Карбону в сполуках CH_4 , CF_4 , CCl_4 , $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ та їх спрямованість під однаковими (тетраедричними) кутами.

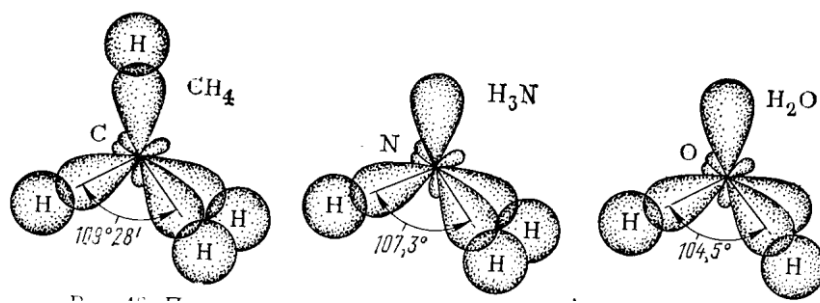


Рис. 1.12. Перекривання орбіталей у молекулах CH_4 , NH_3 , H_2O .

sp^3 -Гібридизація атомних орбіталей характерна не тільки для сполук Карбону. Внаслідок sp^3 -гібридизації орбіталей атомів Нітрогену, Бору, Силіцію і Германію структуру тетраедра мають іони NH_4^+ , BH_4^- і BF_4^- , молекули гідридів і галогенідів силіцію і германію (SiH_4 , SiF_4 , GeCl_4) і ін.

У наведених прикладах розглянуті молекули, що мають правильні геометричні форми з валентними кутами 180° , 120° , $109^\circ28'$ і 90° . Експериментально встановлено, що існують молекули і комплекси неправильної форми з іншими валентними кутами. Наприклад, валентні кути в молекулах NH_3 і H_2O складають $107,3^\circ$ і $104,5^\circ$, що не відповідає розташуванню p -орбіталей під кутом 90° . Близькість цих кутів до тетраедра указує на те, що при утворенні молекул NH_3 і H_2O , як і у разі утворення молекули метану, відбувається sp^3 -гібридизація орбіталей атомів Нітрогену і Оксигену (рис. 1.12)

У атома Карбону в молекулі метану всі чотири sp^3 -гібридизовані орбіталі зайняті зв'язуючими електронними парами. Це обумовлює симетричне розташування електронних хмар атома Карбону в просторі, і положення атомів Гідрогену у вершинах тетраедра.

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 $\mu=0,9 \text{ D}$, 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. У молекулі аміаку в атомі Нітрогену одна з чотирьох sp^3 -гіб-

ридизованих орбіталей, напрямлених до вершин тетраедра, містить незв'язуючу електронну пару. Внаслідок відштовхування незв'язуючої електронної пари орбіталями, які мають один електрон, валентний кут в молекулі аміаку менше тетраедра і складає $107,3^\circ$ (рис. 1.12).

У атома Оксигену в молекулі води незв'язуючими електронними парами зайняті вже дві sp^3 -гибридизовані орбіталі. Відштовхування двох незв'язуючих пар виявляється більшою мірою, тому валентний кут в молекулі води складає $104,5^\circ$ (рис. 1.12).

Урахувавши дипольні моменти обох зв'язків O—H (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.

При гібридизації атомних орбіталей здійснюється більше їх перекривання, завдяки чому досягається міцніший зв'язок, а утворені молекули мають меншу енергію. Тип гібридизації атомних орбіталей і їх просторове розташування обумовлюють просторову конфігурацію молекул і комплексних іонів:

Тип гібридизації центрального атома	Просторова конфігурація молекули	Тип молекули
sp	лінійна	AB_2
sp^2 dp^2	трикутна	AB_3
sp^3	тетраедрична тригональна-пірамідальна кутова	AB_4 AB_3 AB_2
dsp^3 sp^3d	тригональна-біпірамідальна	AB_5

d^2sp^3 sp^3d^2	октаедрична	AB_6
------------------------	-------------	--------

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 іони 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 $1s^22s^22p^5$, тобто 7 електронів розміщено в зовнішньому електронному шарі. Будову атома Калію можна подати формулою $1s^22s^22p^63s^23p^64s^1$; 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 іон K^+ віддаючи електрон, а атом Флуору з тієї самої причини приєднує один електрон і перетворюється на іон 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 іонами не дорівнює нулю, і тому можна говорити лише про переважне виявлення іонного 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.

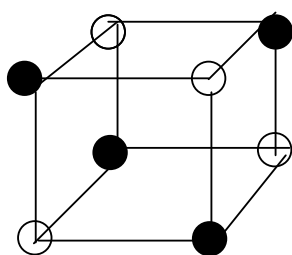
Характерною особливістю іонного зв'язку є його **ненасичуваність і ненапрявленість**.

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 ненапрявлений. Через ненасичуваність і ненапрявленість 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.

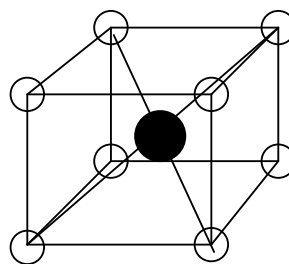
Отже, за звичайних умов іонні сполуки є кристалічними речовинами. Поняття простих двоіонних молекул для іонних сполук втрачає зміст; кристал у цілому можна розглядати як гігантську молекулу, що складається з великого числа іонів.



Гратка NaCl

Катіони Na^+ ●

Аніони Cl^- ○



Гратка CsCl

Катіони Cs^+ ●

Аніони Cl^- ○

Рис. 1.13. Кристалічні гратки NaCl та CsCl

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 гратки таких солей складаються з позитивно заряджених іонів металів та негативно заряджених кислотних залишків. У залежності від розміру іонів, що утворюють кристалічну гратку утворюються різні за просторовим розміщенням кристалічні гратки (рис.1.13).

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.

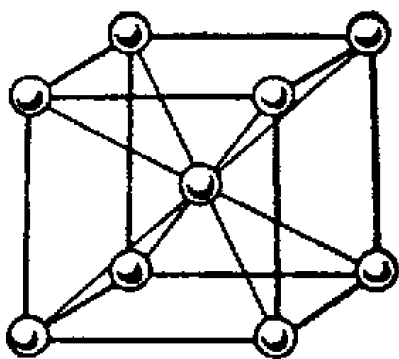


Рис. 1.14. Кубічна об'ємноцентрована гратка

Більшість металів кристалізується в об'ємноцентрованих кубічних, гранецентрованих кубічних і щільно упакованих гексагональних гратках. Наприклад, Літій кристалізується в кубічних об'ємноцентрованих гратках (рис. 1.14); 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 звичайний ковалентний зв'язок. У разі переходу від лужних і лужноземельних металів до перехідних здатність до сублімації 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.

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. Електростатична взаємодія молекул поділяється на *орієнтаційну*, *індукційну* та *дисперсійну* (рис. 1.15)

Між полярними молекулами виникає електростатична взаємодія, яка носить назву *орієнтаційної*. Молекули орієнтуються одна відносно одної різноманітними 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 по-

слаблюються, що пов'язано з порушенням взаємної орієнтації молекул внаслідок їх теплового руху.

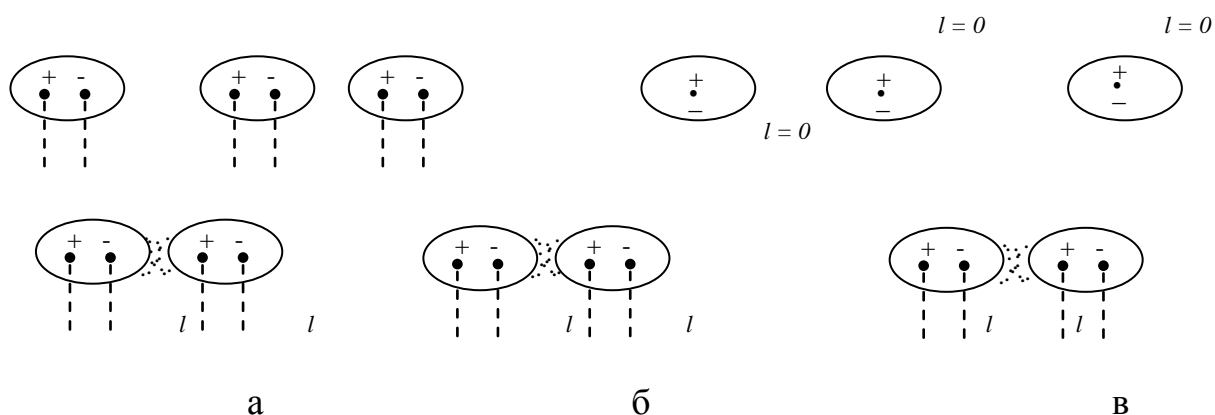


Рис. 1.15. Міжмолекулярна взаємодія:

а – орієнтаційна; б – індукційна; в – дисперсійна

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

Індуквані 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.

Індуквані 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 мі-

жмолекулярних 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.

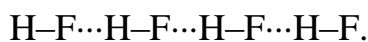
Під час сполучення атома Гідрогену з сильно електронегативним елементом (Флуором, Оксигеном, Нітрогеном тощо) може утворитись ще один додатковий зв'язок — *водневий*. Цю здатність атома Гідрогену вперше помітили М.О. Ільїнський та М.М. Бекетов ще в 80-х роках минулого століття. Енергія водневого зв'язку 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.

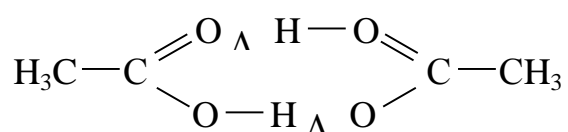
Завдяки водневим зв'язкам, молекули фтороводню сполучаються в складні асоціати. У пароподібному стані фтороводень складається з полімерних молекул $(\text{HF})_n$. За температури кипіння HF середнє значення n близьке до 4. Утво-

рення 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 $\text{A}-\text{H}$ (A —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.1.16) кожен атом Оксигену оточений чотирма іншими ато-

мами 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),

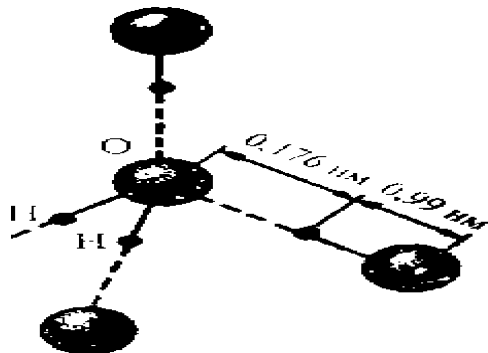


Рис. 1.16. Фрагмент структури льоду

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 густина вода має за температури 4°C .

Агрегатний стан речов

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 сили 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 рентгено-спектральний 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 по-різному 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. 1.17 зображені кристалічні ґратки натрій хлориду. 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.

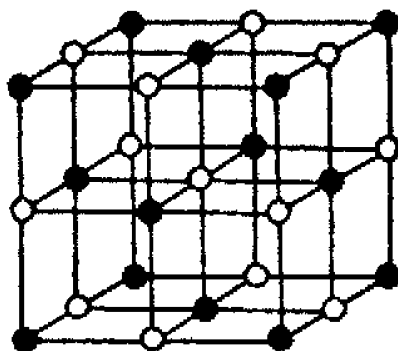


Рис. 1.17. Іонні кристалічні ґратки натрій хлориду



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.

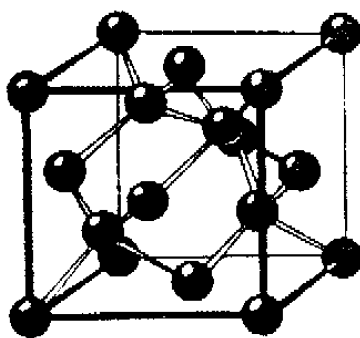


Рис. 1.18. Атомна кристалічна ґратка алмазу

У вузлах атомних кристалічних ґраток розміщені атоми, сполучені один з одним ковалентним зв'язком. До речовин з атомними кристалічними ґратками належать алмаз (рис. 1.18), 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 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 $+131^\circ\text{C}$ ромбічну. У цьому разі колір сполуки змінюється на жовтий.

Контрольні запитання:

1. Наведіть сучасні уявлення про природу хімічного зв'язку. Назвіть основні типи хімічного зв'язку.
2. Який зв'язок називають ковалентним? Опишіть утворення двоелектронного хімічного зв'язку за Гейтлером–Лондоном на прикладі молекули водню.
3. Наведіть положення, які становлять основу методу валентних зв'язків (ВЗ).
4. Які властивості ковалентного зв'язку Вам відомі?
5. Враховуючи поняття про донорно–акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку, поясніть утворення іонів BF_4^- та NH_4^+ . Сформулюйте поняття валентності. Укажіть валентність бору в молекулі BF_3 та іоні BF_4^- .
6. Укажіть тип гібридизації АО Берилію, Бору, Карбону та Оксигену в молекулах: BeCl_2 , BCl_3 , CCl_4 , H_2O та просторову будову цих молекул.
7. Укажіть, який вплив має водневий зв'язок на фізичні властивості аміаку, води та фториду водню.
8. Поясніть високу температуру плавлення та кипіння речовин з іонним типом зв'язку.
9. Наведіть типи міжмолекулярної взаємодії та поясніть механізм їх утворення.
10. У яких агрегатних станах може перебувати речовина? Від чого залежить існування речовини в тому чи іншому агрегатному стані?

Тестові завдання:

1. Яка властивість ковалентного зв'язку зумовлює просторову будову молекул?
 - A. Напрявленість.
 - B. Насичуваність.
 - C. Полярність.
 - D. Поляризованість.

- E.* Енергія.
2. Укажіть тип хімічного зв'язку в молекулі водню:
- A.* Металічний.
 - B.* Ковалентний полярний.
 - C.* Ковалентний неполярний.
 - D.* Водневий.
 - E.* Йонний.
3. Укажіть тип хімічного зв'язку в молекулі NaCl:
- A.* Металічний.
 - B.* Ковалентний полярний.
 - C.* Ковалентний неполярний.
 - D.* Водневий.
 - E.* Йонний.
4. Яка з наведених сполук утворена за рахунок неполярного ковалентного зв'язку?
- A.* CO₂
 - B.* N₂
 - C.* AlCl₃
 - D.* H₂S
 - E.* NaCl
5. Фтороводень порівняно з іншими галогеноводнями має найвищу температуру кипіння. Ця властивість зумовлена:
- A.* наявністю металічного зв'язку;
 - B.* наявністю йонного зв'язку;
 - C.* наявністю ковалентних неполярних зв'язків;
 - D.* наявністю водневих зв'язків;
 - E.* наявністю ковалентних полярних зв'язків.
6. Механізм водневого зв'язку зводиться до:
- A.* дисперсійної взаємодії;

- B.* донорно-акцепторної взаємодії між двома атомами з однаковою електронегативністю;
- C.* утворення "електронного газу";
- D.* електростатичної взаємодії протилежно заряджених йонів;
- E.* донорно-акцепторної взаємодії між атомом Гідрогену, зв'язаного з більш електронегативним елементом, та атомом іншого електро-негативного елементу.

7. Який тип гібридизації атомних орбіталей Карбону в молекулі метана?

- A.* sp^3
- B.* sp^2
- C.* sp
- D.* dsp^2
- E.* sp^3d^2

8. Гібридизація однієї s - і двох p - орбіталей приводить до утворення трьох sp^2 - гібридизованих орбіталей. Укажіть кут між цими орбіталями:

- A.* 90°
- B.* $104,5^\circ$
- C.* 109°
- D.* 120°
- E.* 180°

9. Яку назву має хімічний зв'язок, який утворюється за рахунок електростатичного притягіння протилежно заряджених йонів?

- A.* Водневий.
- B.* Йонний.
- C.* Ковалентний полярний.
- D.* Ковалентний неполярний.
- E.* Донорно-акцепторний.

10. Укажіть валентність атому Карбону в молекулі CO

- A.* 1
- B.* 2

C. 3

D. 4

E. 5

11. В якій сполуці Нітроген виявляє валентність 4:

A. NH_4Cl

B. NH_3

C. NO

D. HNO_2

E. N_2

12. У який з наведених молекул ступінь окиснення Гідрогену дорівнює нулю, а валентність дорівнює одиниці?

A. HCl

B. H_2

C. NH_3

D. H_2O

E. H_2SO_3

ЗАГАЛЬНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

2.1. ОСНОВИ ХІМІЧНОЇ ТЕРМОДИНАМІКИ

Теоретичні питання:

Основні поняття хімічної термодинаміки. Внутрішня енергія та ентальпія. Перший закон термодинаміки. Термохімія. Закон Гесса. Ентропія та енергія Гіббса. Умови самочинного перебігу хімічних реакцій.

Основні 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 будь – якого процесу.

Розрізняють такі системи:

- ізольовані (нема обміну енергією та речовиною);
- закриті (нема обміну речовиною, є обмін енергією);
- відкриті (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: внутрішня енергія, ентальпія, ентропія, енергія Гіббса.

Внутрішня енергія та ентальпія.

Перший закон термодинаміки

Внутрішня енергія системи (U) – це кінетична енергія всіх частинок системи (молекул, атомів і атомних груп, електронів, тощо) та потенціальна енергія їх взаємодії, за винятком 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**.

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 = const, ΔU = 0)

Для закритої системи:

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

$$Q = \Delta U + A$$

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

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

В такому випадку:

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

Розглянемо два випадки.

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

$$Q_V = \Delta U.$$

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**.

$$Q_p = \Delta H$$

тепловий ефект за сталим тиском дорівнює зміні ентальпії

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

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°C (298,15 K)** і тиску **101,325 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.

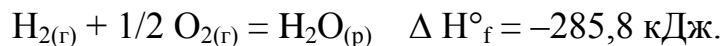
Кількість теплоти, що виділяється або поглинається під час утворення одного моля хімічної сполуки з простих речовин, називається *теплотою (ентальпією) утворення* даної сполуки. Так, теплота утворення води становить 285,8 кДж/моль; це означає, що в процесі утворення 18 г рідкої води з 2 г водню і 16 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 H° . 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 утворен-

ня 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:

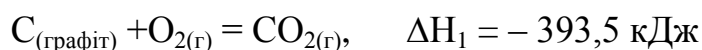
Тепловий ефект реакції залежить тільки від початкового та кінцевого станів вихідних речовин та продуктів реакції і не залежить від проміжних стадій процесу

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 ($Q_P = \Delta H$).

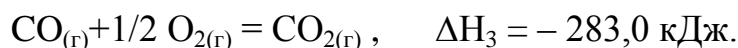
Закон Гесса дає змогу обчислювати теплові ефекти в тих випадках, коли їх неможливо виміряти безпосередньо.

Наприклад, виміряти тепловий ефект реакції утворення карбон (II) оксиду 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 карбон (II) оксиду і теплоту (ентальпію) утворення карбон (IV) оксиду.

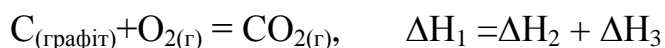
Термохімічне рівняння згоряння графіту



можна записати у дві стадії:



Тоді, сумарне рівняння:

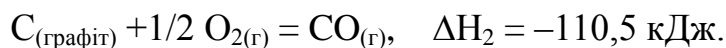


Тепловий ефект сумарної реакції (згідно з законом Гесса) дорівнює тепловому ефекту реакції безпосереднього згоряння графіту, тобто:

$$x + (-283,0) = -393,5$$

$$x = -110,5 \text{ кДж}.$$

Отже, термохімічне рівняння утворення карбон (II) оксиду:



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

Перший наслідок з закону Гесса

Стандартний тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумами стандартних теплот утворення продуктів реакції і стандартних теплот утворення вихідних речовин, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти

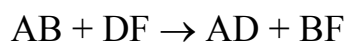
$$\Delta H_r^\circ = (\sum v \Delta H_f^\circ)_{\text{прод}} - (\sum v \Delta H_f^\circ)_{\text{почат}},$$

де ΔH_r° – тепловий ефект реакції (індекс “r” позначає реакцію – reaction);

ΔH_f° – теплота утворення (індекс “f” позначає утворення – formation);

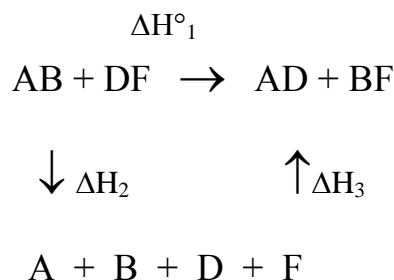
v – стехіометричний коефіцієнт

Для обґрунтування першого наслідку розглянемо реакцію:



Цю реакцію можна провести іншим шляхом: спочатку розкласти сполуки AB і DF на прості речовини (A + B і D + F); потім ці речовини реагують з утво-

ренням продуктів реакції AD і BF. Ці перетворення можна зобразити схемою:



Згідно з законом Гесса $\Delta H^{\circ}_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$.

ΔH°_1 – тепловий ефект реакції,

ΔH_2 – сума теплот утворення вихідних речовин (AB і DF) з оборотним знаком,

ΔH_3 – сума теплот утворення кінцевих речовин (AD + BF).

В загальному вигляді можна записати:

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

Другий наслідок з закону Гесса

Стандартний тепловий ефект реакції дорівнює різниці між сумами стандартних теплот згоряння вихідних речовин і стандартних теплот згоряння продуктів реакції, помножених на відповідні стехіометричні коефіцієнти

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

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

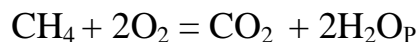
В пожежній справі розрізняють *вищу* та *нижчу теплоти згоряння*. Вищою теплотою згоряння називають кількість тепла, що вилучається при повному згорянні 1 кг або 1 м³ (для газів) горючої речовини за умови, що утворюється рідка вода. Нижчою теплотою згоряння називають кількість тепла, що вилучається при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

Приклад

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 для 1 молю метану (22,4 л):

$$\begin{aligned}\Delta H_f^\circ(\text{в}) &= (\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_p)) - (\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) + 2\Delta H_f^\circ(\text{O}_2)) = \\ &= -393,5 + 2 \times (-285,8) - (-74,8) - 0 = -890,3 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

Тоді 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:

$$\begin{aligned}\Delta H_f^\circ(\text{н}) &= (\Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(г)})) - (\Delta H_f^\circ(\text{CH}_4) + 2\Delta H_f^\circ(\text{O}_2)) = -393,5 + \\ &+ 2 \times (-241,8) - (-74,8) - 0 = -802,3 \text{ кДж.}\end{aligned}$$

$$Q_n = -802,3 \times 1000 / 22,4 = -35804 \text{ кДж.}$$

У випадку необхідності визначення ΔU розрахунок проводять за формулою:

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

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

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

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.

Другий закон термодинаміки:

Неможливий самочинний перехід тепла від більш холодного тіла до більш теплого

Для відповіді на питання, в якому напрямку відбуваються хімічні процеси, розглянемо простішу механічну систему: куля, яка знаходиться на поверхні зі складним профілем (рис. 2.1.).

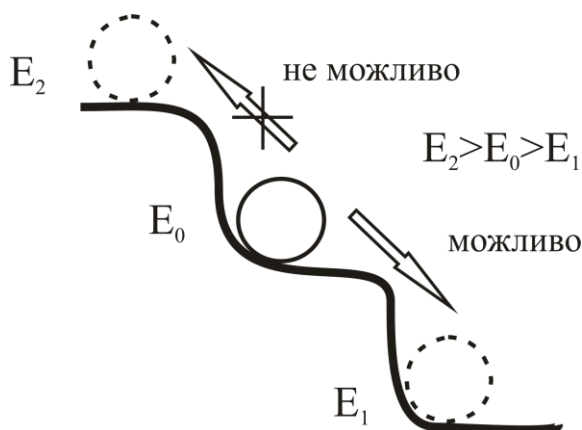


Рис. 2.1. Приклад механічної системи

В такому випадку куля буде самочинно скатуватися згори до низу, тому що вона прагне мати найменшу потенціальну енергію. Тобто самочинно буде відбуватися процес зі зменшенням потенціальної енергії ($\Delta U < 0$). Хімічні системи більш складні. Зміна енергії такої системи не може визначати напрямок 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 станови-

ще? Такий процес є енергетично не вигідним, 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 напрямок, 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* – міра неупорядкованості системи.

$$dS = \delta Q/T$$

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

Зміну ентропії (ΔS) 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_f°).

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

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)*:

$$G = H - TS$$

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

Приклад

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

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 $\Delta G_r^\circ > 0$ реакція неможлива.

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

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

Відповідь: можливий самочинний перебіг реакції б.

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 визначити (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 ($\Delta H > 0$) – примусово.

За достатньо високих температур справедливе обернене співвідношення $\Delta H \ll T\Delta S$. Тому в цьому разі: $\Delta G \approx -T\Delta S$.

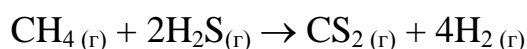
Це означає, що за високих температур ентропійний чинник (прагнення до розриву зв'язків) пересилує ентальпійний (прагнення до утворення зв'язків).

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.

Контрольні запитання:

1. Дайте визначення поняття система. Яка система називається відкритою, закритою, ізольованою?
2. Назвіть види енергій, з яких складається внутрішня енергія системи.
3. Наведіть математичний вираз першого закону термодинаміки. Охарактеризуйте параметри, які його описують.
4. Поясніть термін тепловий ефект реакції. На які типи поділяють хімічні реакції за тепловим ефектом.
5. Сформулюйте два наслідки із закону Гесса.
6. Користуючись наслідками закону Гесса виведіть рівняння для обчислення стандартного теплового ефекту реакції:



- а) за теплотами утворення;
 - б) за теплотами згоряння.
7. Що таке вища та нижча теплоти згоряння? Як значення цього параметру встановлює здатність речовин до горіння?
 8. Дайте формулювання другого закону термодинаміки.
 9. В чому полягає фізичний зміст ентропії.
 10. Наведіть математичний вираз для обчислення енергії Гібса. Охарактеризуйте параметри, які в нього входять.

Тестові завдання:

1. Вкажіть термодинамічну характеристику, яка позначається літерою G і визначає повну хімічну енергію системи:
 - A. ентропія
 - B. температура
 - C. енергія Гіббса
 - D. ентальпія

- E.* внутрішня енергія
2. Вважається що речовини, які не здатні до горіння мають величину теплоти згоряння:
- A.* більше 20000 кДж/кг
 - B.* менше 2000 кДж/кг
 - C.* не менше 2000 кДж/кг
 - D.* більше 2000 кДж/кг
 - E.* менше 20000 кДж/кг
3. Яка термодинамічна функція є мірою неупорядкованості системи:
- A.* внутрішня енергія
 - B.* ентропія
 - C.* ентальпія
 - D.* тепловий ефект
 - E.* температура
4. Вкажіть термодинамічну характеристику, яка позначається літерою S і є мірою безладдя, присутнього в системі.:
- A.* ентропія
 - B.* температура
 - C.* енергія Гіббса
 - D.* ентальпія
 - E.* внутрішня енергія
5. При розчиненні солі у воді температура розчину зменшилась. Це є процес:
- A.* ендотермічний
 - B.* екзотермічний
 - C.* ізобарний
 - D.* адіабатичний
 - E.* ізохоричний
6. Під стандартними умовами в хімії розуміють наступні числові значення тиску та температури:

- A. $p=101,3 \text{ кПа}; T=273 \text{ К}$
- B. $p=101,3 \text{ атм}; T=298 \text{ К}$
- C. $p=760 \text{ мм.рт.ст}; T=1000 \text{ С}$
- D. $p=1,013 \text{ Па}; T= 100 \text{ С}$
- E. $p=760 \text{ мм.рт.ст}; T=250 \text{ С}$

7. Вкажіть термодинамічну характеристику, яка позначається літерою H є тепловою функцією системи, переклад з грецької — «нагріваю»:

- A. ентропія
- B. температура
- C. енергія Гіббса
- D. ентальпія
- E. внутрішня енергія

8. Укажіть значення Q та ΔH для екзотермічної реакції:

- A. $Q>0; \Delta H<0$
- B. $Q>0; \Delta H>0$
- C. $Q<0; \Delta H<0$
- D. $Q=0; \Delta H=0$
- E. $Q<0; \Delta H>0$.

9. Укажіть значення Q та ΔH для ендотермічної реакції:

- A. $Q>0; \Delta H<0$
- B. $Q>0; \Delta H>0$
- C. $Q<0; \Delta H<0$
- D. $Q=0; \Delta H=0$
- E. $Q<0; \Delta H>0$.

10. Реакція, яка відбувається за рівнянням $2\text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4 + Q$, є:

- A. Екзотермічною реакцією сполучення.
- B. Ендотермічною реакцією розкладу.
- C. Екзотермічною реакцією розкладу.
- D. Ендотермічною реакцією обміну.
- E. Екзотермічною реакцією заміщення

11. Вкажіть умову за якої можливий самоплинний перебіг процесу в ізольованій системі:

- A. збільшення температури
- B. збільшення тиску
- C. зменшення безладу в системі
- D. зменшення об'єму
- E. збільшення безладу в системі

12. За допомогою значення зміни енергії Гіббса (ΔG°) реакції речовини з киснем можна зробити оцінку пожежонебезпечності речовин. Вкажіть вірне ствердження.

- A. $\Delta G^\circ=0$, така речовина здатна до горіння
- B. ΔG° суттєво більша ніж нуль, така речовина не здатна до горіння
- C. ΔG° суттєво менша ніж нуль, така речовина здатна до горіння
- D. ΔG° суттєво більша ніж нуль, така речовина здатна до горіння
- E. $\Delta G^\circ=0$, така речовина не здатна до горіння

2.2. ХІМІЧНА КІНЕТИКА. КАТАЛІЗ

Теоретичні питання:

Основні поняття хімічної кінетики. Залежність швидкості реакції від концентрації. Закон діючих мас. Залежність швидкості реакції від температури. Каталіз. Інгібітори горіння. Поняття про механізм реакцій. Ланцюгові реакції. Швидкість гетерогенних реакцій..

Основні поняття хімічної кінетики

Розділ хімії, що вивчає швидкість перебігу різних хімічних реакцій, називається *хімічною кінетикою*.

До основних понять хімічної кінетики відносять: 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 розподілу фаз.

Швидкість гомогенної реакції визначається зміною кількості будь-якої з вихідних речовин або кінцевих продуктів реакції за одиницю часу, віднесена 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:

$$v = dc/d\tau$$

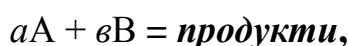
Швидкість гомогенної реакції визначається зміною концентрації будь-якої з вихідних речовин або кінцевих продуктів реакції за одиницю часу

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

Залежність швидкості реакції від концентрації.

Закон діючих мас

Речовини можуть взаємодіяти між собою тільки в тому разі, коли їхні молекули (іони) 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.

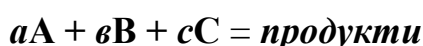
Константа швидкості реакції не залежить від концентрацій реагуючих речовин, але залежить від природи речовин і температури. Константа швидкості відповідає швидкості реакції при концентрацій реагуючих речовин, що дорівнюють 1 моль/л. (Якщо $C=1$, то $v = k$)

Залежність швидкості хімічних реакцій від концентрацій реагуючих речо-

вин була встановлена видатним російським фізико-хіміком 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 прямо пропорційна до добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, що дорівнюють їх стехіометричним коефіцієнтам

У загальному вигляді для реакції



закон дії мас можна записати так:

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

Це рівняння називається *кінетичним рівнянням*.

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

Розглянемо застосування закону дії мас на прикладі.

Приклад

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 прямо пропорційна 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 зростає в 8 разів.

Залежність швидкості реакції від температури

Швидкість хімічних реакцій здебільшого зростає з підвищенням температури. Залежність швидкості хімічних реакцій від температури встановив відомий голландський вчений **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 градусів, 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.

Приклад

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 $V(T_2)/V(T_1) = \gamma^{\Delta T/10} = 3^{40/10} = 81$.

Чому швидкість реакцій зростає з підвищенням температури?

Можна припустити, що швидкість реакції при збільшенні температури збільшується, завдяки збільшенню числа зіткнень молекул. Але молекулярно –

кінетична теорія дає нам, що кількість зіткнень при збільшенні температури збільшується тільки на декілька процентів. З цього факту можна зробити такий висновок, що не всі зіткнення ведуть до хімічної взаємодії. Якщо врахувати, що за звичайних умов кількість зіткнень молекул в газовому становищі за 1 секунду перевищує 10^9 , можна припустити, що тільки невелика кількість зіткнень є ефективною.

Встановлено, що ефективними є зіткнення, енергія яких перевищує деяку критичну величину; такі зіткнення називають ефективними або активними. Одна з теорій хімічної кінетики так і зветься – теорією активних зіткнень. Згідно з цією теорією активними є тільки такі молекули, енергія яких перевищує деяку величину. Розподіл молекул за кінетичними енергіями в газовому стані дається **розподіленням Максвела**. На рис. 2.2 зображено розподілення Максвела для температури, близької до кімнатної.

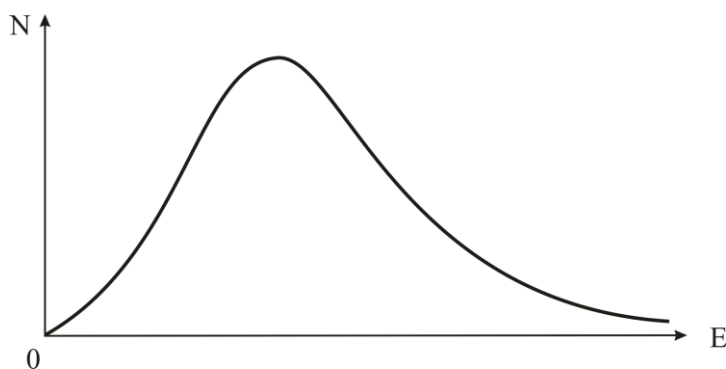


Рис. 2.2. Розподіл молекул за кінетичними енергіями
(Розподілення Максвела)

З приведенного графіку можна зробити висновок, що більша частина молекул має енергію, близьку до середньої. Невелика кількість молекул мають енергію значно більшу ніж середня, та частина молекул має меншу енергію у порівнянні з середньою. Активними є молекули, енергія яких перевищує значення E^* . При підвищенні температури на 10 градусів в 2 – 4 рази збільшується кількість "активних" молекул.

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 реакції, T – температура
 e – основа натурального логарифма, $E_{\text{акт}}$ – енергія активації, R – газова стала

Енергія активації – це надлишкова енергія в порівнянні з середньою, яку повинні мати реагуючі частинки, щоб їх зіткнення спричинили хімічні взаємодії. На рис.2.2. енергія активації представляє собою різницю між E^* і $E_{\text{сер}}$. Енергія активації залежить від природи реагуючих речовин та присутності каталізатора. Розглянемо приклад розв'язання задачі на використання рівняння Арреніуса.

Приклад

Як зросте швидкість реакції при підвищенні температури з 400К 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:

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

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

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 ка-

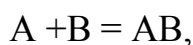
талізаторами). Речовини, які сповільнюють швидкість реакції, називаються *інгібіторами (негативними каталізаторами)*.

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. Розглянемо гомогенну реакцію, яка за відсутності каталізатора відбувається повільно:



За наявності каталізатора К ця реакція проходить в дві стадії з достатньою швидкістю:

1. $A + K = AK;$
2. $AK + B = AB + K$

У результаті перебігу реакції за двома стадіями послідовно утворюються спочатку частинки проміжної сполуки АК, далі активований комплекс АВК, а потім кінцеві продукти з регенерацією каталізатора.

Формально вплив каталізатора на швидкість реакції визначається рівнянням Арреніуса. Але, на відміну від використання цього рівняння в попередньому прикладі, температура буде сталою, а змінюється енергія активації. Розглянемо, як за допомогою рівняння Арреніуса визначити вплив каталізатора на швидкість хімічної реакції.

Приклад

Введення каталізатора при $T=300\text{ K}$ підвищило швидкість реакції в 100 разів. Як каталізатор змінив енергію активації?

Розв'язання

Запишемо рівняння Арреніуса для випадку відсутності каталізатора (1) та його присутності (2)

$$k_1 = A \times e^{-E_1/(RT)}; \quad k_2 = A \times e^{-E_2/(RT)};$$

$$k_2/k_1 = e^{(E_1 - E_2)/(RT)};$$

$$\ln(k_2/k_1) = (E_1 - E_2)/(RT);$$

$$(E_1 - E_2) = RT \ln(k_2/k_1) = 8,314 \cdot 300 \ln(100) = 11482 \text{ Дж/моль} = \\ = 11,482 \text{ кДж/моль}$$

Наочно вплив каталізатора можна побачити на енергетичній діаграмі реакції (рис. 2.3.).

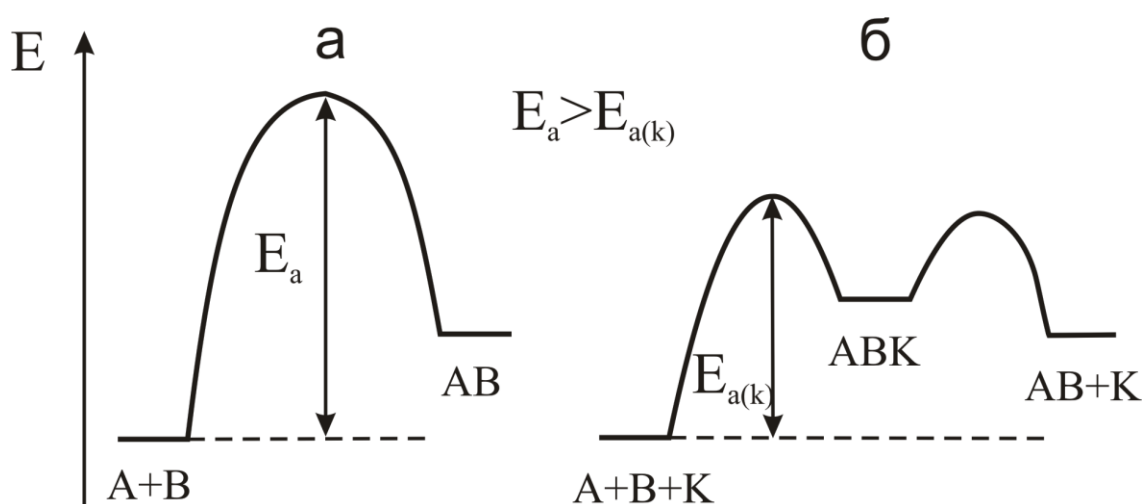


Рис. 2.3. Енергетична діаграма реакції

без участі каталізатора (а); з участю каталізатора (б)

Величина $\Delta E_{\text{акт}}$ – це різниця між енергією утворення активованого комплексу, до складу якого входить каталізатор, і енергією утворення активованого комплексу, до складу якого не входить каталізатор.

Складніший механізм гетерогенного каталізу. В цьому разі суттєву роль відіграє поглинання поверхнею каталізатора частинок, що реагують. Процес та-

кож відбувається в кілька стадій. Спочатку частинки вихідних реагентів дифундують до каталізатора і поглинаються його поверхнею (активована адсорбція). Останній процес зумовлює зближення молекул і підвищення їхньої хімічної активності. Під впливом силового поля атомів каталізатора, розміщених на поверхні, змінюється структура електронних оболонок молекул і, як наслідок, знижується енергетичний бар'єр. На поверхні каталізатора відбувається реакція. Отже, під час гетерогенного каталізу також утворюються проміжні поверхневі сполуки, процес формування яких відбувається на активних ділянках (центрах) каталізатора. Силкові поля активних центрів послаблюють зв'язки між атомами адсорбованих молекул, що зумовлює зростання їхньої реакційної здатності.

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.

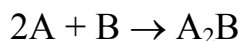
Значну роль відіграє каталіз у біологічних процесах. Більшість реакцій, що відбуваються в організмах людини і тварин, є каталітичними реакціями; біологічні каталізатори називаються *ферментами*. Ферменти — це прості або складні білки. В організмі людини міститься близько 30000 різних ферментів, кожний 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 галогенопохідні 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.

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 частинок (двох частинок А та однієї частинки В)

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

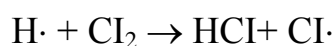
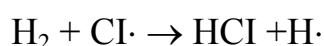
Ланцюговими називаються реакції, які включають велику кількість стадій, що відбуваються послідовно. Здійснення цих реакцій зумовлено наявністю вільних радикалів, які перетворюють неактивні молекули на активні. (Вільні радикали – це частки, які мають неспарені електрони; більшість вільних радикалів дуже 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. Формування ланцюга починається з утворення радикалів (активних центрів):

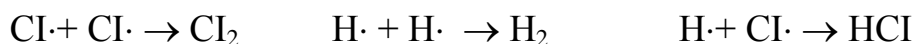


Під дією кванта світла дисоціюють молекули хлору, а не водню, оскільки енергія розриву зв'язку $\text{Cl} - \text{Cl} = 243$ кДж/моль, а $\text{H} - \text{H} = 436$ кДж/моль.

Зростання ланцюга відбувається так:

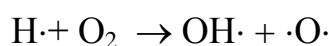


Обривається ланцюг внаслідок реакції рекомбінації:



Обривання ланцюга спричиняється швидким зменшенням кількості активних молекул, його розгалуження – наростанням кількості радикалів з кожною новою стадією.

Під час перебігу розгалужених ланцюгових реакцій, які виникають при вибухах, кількість активних молекул завжди наростає швидше, ніж зникає. Це зумовлено тим, що реакція одного вільного радикала приводить до утворення двох або більшої кількості нових вільних радикалів, причому один із них продовжує старий ланцюг, а інші – починають нові ланцюги. Прикладом реакцій такого типу є окислення водню. На першій стадії внаслідок нагрівання молекула водню може розщепитись на атоми. За наявності достатньої, але не надмірної кількості кисню і водню атоми між собою взаємодіятимуть так:



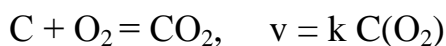
Радикали, що утворюються за першими двома реакціями, забезпечують розвиток нерозгалуженого ланцюга, а атом кисню, що має дві вільні валентності, розпочинає третю реакцію й утворює два додаткових радикали, які зумовлюють розгалуження ланцюга. Так з'являється величезне число вільних радикалів. «Розмноження» радикалів призводить до лавиноподібного перебігу процесу, який може викликати вибух.

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

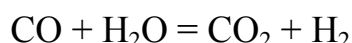
Швидкість гетерогенних реакцій

Для гетерогенних реакцій у кінетичне рівняння концентрації твердих речовин не входять. Концентрація твердої речовини є сталою величиною і вхо-

дять 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: $v = k C(\text{I}_2)$

Контрольні запитання:

1. Дайте визначення поняття швидкість хімічної реакції. Як розрізняється швидкість для гетерогенних та гомогенних систем?
2. Поясніть фізичний зміст константи швидкості хімічної реакції, вкажіть фактори, від яких вона залежить.
3. Укажіть залежність швидкості хімічної реакції від температури. Наведіть математичний вираз правила Вант – Гоффа.
4. Наведіть математичний вираз рівняння Арреніуса. Охарактеризуйте параметри, які входять до нього.
5. Визначте поняття каталізатор. Поясніть механізм його дії.

6. Наведіть приклади гомогенного та гетерогенного каталізу. Укажіть роль ферментів у процесах життєдіяльності живих організмів.
7. Речовини, які змінюють активність каталізаторів, називаються каталітичними отрутами та промоторами. Поясніть різницю між ними.
8. Наведіть приклади речовин, які можуть бути застосовані як інгібітори в реакціях горіння. В чому буде полягати їх дія?
9. Які реакції називаються ланцюговими. Поясніть їх механізм.
10. Поясніть поняття порядок та молекулярність реакції.

Тестові завдання:

1. Який закон використовують для визначення порядку реакції?
 - A. правило Вант – Гоффа
 - B. рівняння Арреніуса
 - C. закон дії мас
 - D. закон Рауля
 - E. закон Гесса
2. Який закон лежить в основі визначення швидкості хімічної реакції?
 - A. дії мас
 - B. Фарадея
 - C. Генрі
 - D. Рауля
 - E. періодичний закон Менделєєва
3. Яке кінетичне рівняння відповідає реакції II-го порядку?
 - A. $V = KC_A C_B$
 - B. $V = KC_A^2 C_B$
 - C. $V = KC_A^3$
 - D. $V = KC_A C_B^2$
 - E. $V = K$
4. Як впливає каталізатор на стан рівноваги?

- A. прискорює досягнення стану рівноваги.
 - B. впливає не значно
 - C. зміщує рівновагу у бік вихідних речовин
 - D. зміщує рівновагу у бік продуктів реакції
 - E. не впливає
5. Які із перелічених чинників призведуть до зміни константи швидкості реакції:
- A. зміна температури
 - B. зміна тиску
 - C. зміна реакційного об'єму
 - D. введення в систему каталізатора
 - E. зміна концентрації реагуючих речовин.
6. Ланцюговими називаються реакції, які включають велику кількість стадій, що відбуваються послідовно. За наявності яких частинок можливий перебіг ланцюгових реакцій?
- A. нейтронів
 - B. вільних радикалів
 - C. інертних газів
 - D. благородних металів
 - E. протонів
7. Закон дії мас описує залежність швидкості хімічних реакцій від:
- A. температури системи
 - B. площі поверхні стикання реагуючих речовин
 - C. природи реагуючих речовин
 - D. концентрацій реагуючих речовин
 - E. наявності каталізаторів
8. Каталізатори, які сповільнюють швидкість хімічної реакції при підвищенні температури, називають:
- A. інгредієнти
 - B. інсульти

- C. інкубатори
- D. інтерферометри
- E. інгібітори

9. Речовини білкової природи, які виробляються клітинами живих організмів і значно збільшують швидкість біохімічних реакцій, це -

- A. феромагнетики
- B. ферменти
- C. ферити
- D. фулерени
- E. ферати

10. Який із наведених записів, згідно закону діючих мас, виражає швидкість процесу $2\text{SO}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) = 2\text{SO}_3(\text{г})$?

- A. $k [\text{SO}_2]^2 \times [\text{O}_2]$
- B. $[2\text{SO}_2] \times [\text{O}_2]$
- C. $k [\text{SO}_2] \times [\text{O}_2]$
- D. $k [\text{SO}_2] + [\text{O}_2]$
- E. $[\text{SO}_2]^2 + [\text{O}_2]$

11. Одним з законів хімічної кінетики є закон, який формулюється таким чином: "швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку молярних концентрацій реагуючих речовин". Це закон:

- A. дії мас
- B. постійства складу
- C. еквівалентів
- D. розведення Оствальда
- E. збереження маси

12. Вільні радикали мають надзвичайно високу реакційну здатність за рахунок наявності

- A. пари спарених електронів
- B. вільних орбіталей
- C. завершеного електронного рівня

D. протонів в ядрі

E. неспарених електронів

2.3. ХІМІЧНА РІВНОВАГА. ФАЗОВА РІВНОВАГА

Теоретичні питання:

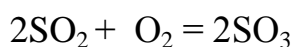
Поняття про хімічну рівновагу. Константа рівноваги. Зміщення рівноваги. Принцип Ле-Шательє. Рівновага в гетерогенних системах. Фазова рівновага.

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. Наприклад, реакція розкладу перманганату калію є необоротною:



Кінцеві продукти цієї реакції не можна сполучити між собою так, щоб утворилась вихідна речовина. Реакція взаємодії сульфур (IV) оксиду з киснем за наявності каталізатора:



є оборотною, оскільки за температури 400 °C вона майже на 100 % відбувається у прямому напрямку, а у разі підвищення температури до 450 °C стає помітним розклад сульфур (IV) оксиду, тобто за цих умов одночасно відбуваються як пряма, так і зворотна реакції.

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 характер.

З точки зору хімічної термодинаміки **в стані хімічної рівноваги енергія Гіббса системи має найменше значення** (рис. 2.4.).

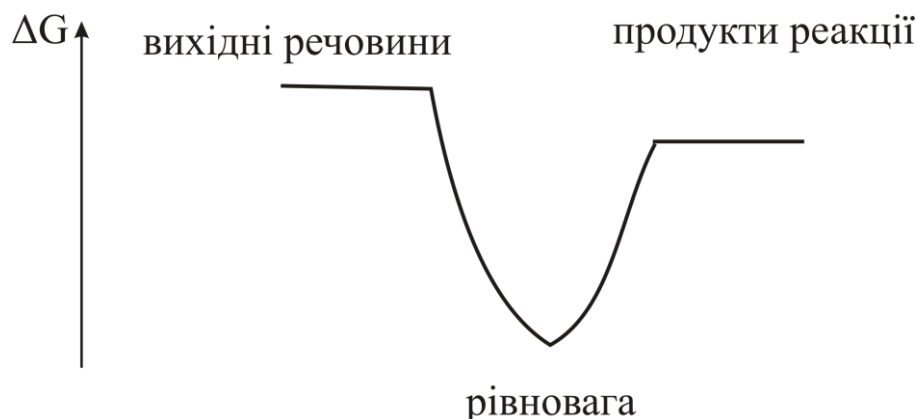
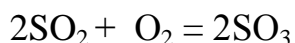


Рис. 2.4. Зміна енергії Гіббса оборотної реакції

Константа рівноваги

Кількісною характеристикою хімічної рівноваги за законом дії мас є її константа. Розглянемо це на прикладі взаємодії сульфур (IV) оксиду з киснем:



Швидкість прямої реакції, згідно з законом дії мас, дорівнює:

$$V_1 = k_1 [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2],$$

швидкість зворотної реакції

$$V_2 = k_2 [\text{SO}_3]^2,$$

де квадратні дужки [] позначають рівноважну концентрацію.

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

В момент встановлення хімічної рівноваги $v_2 = v_1$, тобто

$$k_1 [\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2] = k_2 [\text{SO}_3]^2$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

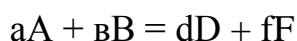
Відношення k_1 до k_2 є також сталою величиною, тому останнє рівняння можна записати так:

$$K = \frac{[\text{SO}_3]^2}{[\text{SO}_2]^2 [\text{O}_2]}$$

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**.

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:



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

Для будь-якої реакції константу рівноваги можна записати:

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

де $PC_{i \text{ КІНЦ}}^v$ та $PC_{i \text{ ПОЧАТ}}^v$ - 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.

Приклад

Вихідні концентрації хлору та водню в реакції синтезу хлороводню склали 1 моль/л. Визначити рівноважну концентрацію хлороводню після досягнення стану рівноваги. Константа рівноваги для цієї реакції дорівнює 4.

Розв'язання

Запишемо рівняння реакції: $H_2 + Cl_2 = 2HCl$.

Нехай до моменту встановлення рівноваги концентрація хлору зменшилась на x моль/л, тоді концентрація водню теж зменшиться на x моль/л (за рівнянням реакції хлор та водень реагують у співвідношенні 1:1). Концентрація хлороводню буде складати $2x$ (з рівняння реакції бачимо, що з 1 моль Cl_2 утворюється 2 моль хлороводню).

	H_2	+	Cl_2	=	$2HCl$
Вихідні концентрації	1 моль/л		1 моль/л		0 моль/л
Зміна концентрацій до моменту рівноваги	x моль/л прореагувало		x моль/л прореагувало		$2x$ моль/л утворилося
Концентрації на стан рівноваги	$1 - x$		$1 - x$		$2x$

Підставимо рівноважні концентрації у вираз для константи рівноваги.

$$K = \frac{[HCl]^2}{[H_2][Cl_2]} = \frac{(2x)^2}{(1-x)(1-x)} = 4, \quad \text{звідси } x = 0,5, \quad 1-x = 0,5, \quad 2x = 1.$$

Відповідь: концентрації водню та хлору будуть 0,5 моль/л, а концентрація

хлороводню буде 1 моль/л.

Концентрації речовин, що кількісно не змінюються під час реакції, у вираз константи хімічної рівноваги не входять. Отже, кількість каталізатора не потрібно зазначати в кінетичних рівняннях каталітичних реакцій. Звідси можна зробити висновок, що каталізатор однаковою мірою змінює швидкість як прямої, так і зворотної реакції, і сприяє швидшому досягненню стану рівноваги.

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 .

Приклад

За допомогою таблиць стандартних термодинамічних величин визначити константу рівноваги реакції синтезу аміаку.

Розв'язання

1. Запишемо рівняння реакції: $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$

2. За допомогою таблиць стандартних термодинамічних величин розрахуємо зміну енергії Гіббса для цієї реакції:

$$\Delta G_{x.p.}^0 = 2 \Delta G_f^0(NH_3) - \Delta G_f^0(N_2) - 3 \Delta G_f^0(H_2) = 2(-16,7) = -33,4 \text{ кДж/моль}$$

3. Розрахуємо константу рівноваги.

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

$$\ln K = -\Delta G^0/RT = 33,4 \cdot 10^3 / (8,314 \cdot 298) = 13,4;$$

$$K = e^{13,4} = 6,6 \cdot 10^5$$

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 відбуватимуться зміни, що послаблюють або знищують цю дію

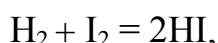
Система перейде з одного стану рівноваги в інший, який відповідатиме новим умовам. Це пов'язано з тим, що зовнішня дія різною мірою змінює швидкість двох протилежно спрямованих процесів. Розглянемо вплив різних чинників на стан хімічної рівноваги.

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

Якщо напрямок зміщення рівноваги в системі залежить від того, який з реагентів беруть з надлишком, то ступінь зміщення рівноваги в разі введення певної кількості реагенту визначається стехіометричними коефіцієнтами речовин, що беруть участь у реакції.

Наприклад, введення додаткової кількості водню в систему



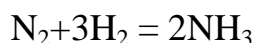
що перебуває у стані рівноваги за певних температури й тиску, спричинить зростання швидкості прямої реакції, а швидкість зворотної реакції не зміниться, внаслідок чого рівновага порушиться. Зростання швидкості прямої реакції зумовить зменшення концентрацій водню і пари йоду, що, в свою чергу,

приведе до сповільнення прямої реакції. Водночас концентрація HI збільшуватиметься, що спричинить прискорення зворотної реакції. Через деякий час знову встановиться стан хімічної рівноваги – швидкості прямої і зворотної реакцій зрівняються, при цьому концентрація HI стане вищою, а концентрація I_2 – нижчою, ніж до добавляння H_2 .

Отже, в разі збільшення концентрації однієї з реагуючих речовин у системі, що перебувала в стані рівноваги, рівновага зміщується в бік витрати цієї речовини, а в разі зменшення її концентрації – в бік утворення цієї речовини.

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 Ле - Шательє, підвищення тиску зумовлює зміщення хімічної рівноваги в напрямку процесу, який супроводжується зменшенням об'єму, а зниження тиску – викликає зміщення рівноваги у протилежний бік. Отже, напрямок зміщення рівноваги визначається знаком ΔV . У разі обчислення ΔV можна знехтувати об'ємом не газоподібних реагентів. Для реакції утворення аміаку, що записується рівнянням:



в стані рівноваги швидкості прямої v_1 і зворотної v_2 реакцій становитимуть:

$$v_1 = k_1[\text{N}_2][\text{H}_2]^3, \quad v_2 = k_2[\text{NH}_3]^2.$$

Підвищення тиску вдвічі (за сталої температури) зумовить зменшення об'ємів вдвічі, що приведе до збільшення концентрацій реагуючих речовин в два рази. У перший момент після підвищення тиску концентрації газів у системі матимуть значення: $2[\text{H}_2]$; $2[\text{N}_2]$; $2[\text{NH}_3]$, а швидкості прямої і зворотної реакцій дорівнюватимуть:

$$v_1^1 = k_1 2[\text{N}_2](2[\text{H}_2])^3 = 16[\text{N}_2][\text{H}_2]^3 = 16 v_1,$$

$$v_2^1 = k_2(2[\text{NH}_3])^2 = 4 k_2[\text{NH}_3]^2 = 4v_2,$$

Отже, підвищення тиску вдвічі призведе до зростання швидкості прямої реакції в 16 разів, а зворотної – тільки в 4 рази, тобто пряма реакція переважа-

тиме над зворотною. Хімічна рівновага порушиться. Встановиться вона знову лише після того, як зрівняються швидкості прямої та зворотної реакцій.

Із сказаного вище можна зробити висновок, що в разі підвищення тиску рівновага зміщується в бік зменшення числа молекул газів, тобто в бік зниження тиску, а в разі зниження тиску – в бік збільшення числа молекул газів, тобто в бік підвищення тиску.

Вплив температури на стан рівноваги

Згідно з принципом Ле–Шательє, під час нагрівання системи, що перебуває в стані рівноваги, остання зміщується в бік того з двох протилежно спрямованих 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.

Наприклад, рівновага реакції розкладу кальцій карбонату



у разі підвищення температури зміщується вправо, а рівновага реакції розкладу нітроген (II) оксиду

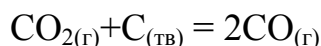


зміщується вліво.

Значення принципу Ле–Шательє в хімії дуже велике, оскільки він дає змогу передбачити напрямок реакції за різних умов, і, отже, керувати перебігом реакцій.

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.

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 фазова 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. Для фахівців з пожежної безпеки найбільш важливо

розглянути фазову рівновагу води – речовини, яка є найбільш поширеним засобом пожежогасіння. Розглянемо більш докладно фазові рівноваги води.

Відомо, що вода здатна випаровуватись за будь-яких температур. Цей процес може тривати доти, доки встановиться рівновага (простір стає насиченою парою). Кожній температурі відповідає певний тиск (пружність) утвореної над водою пари, незалежно від того, який газ перебуває над водою. Під час нагрівання води на повітрі пружність її пари зростає доти, доки досягне атмосферного тиску (101,3 кПа) (рис. 2.5., крива ОА), при цьому вода закипає (100°C).

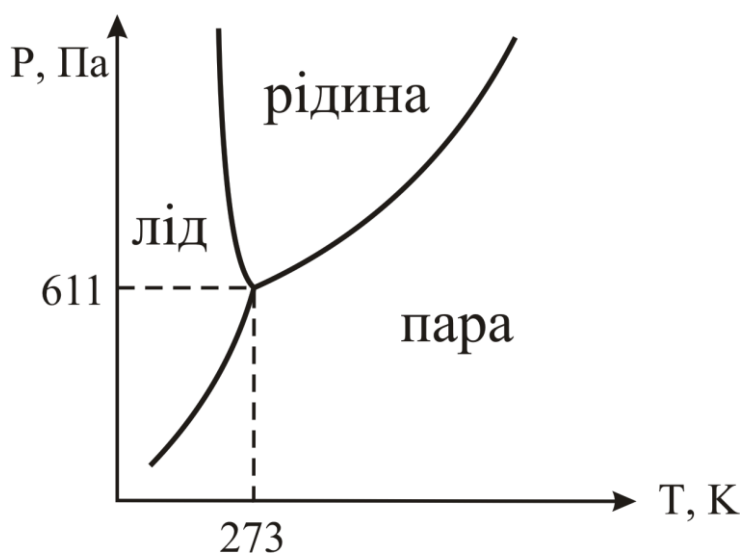


Рис. 2.5. Діаграма стану води

Під час кипіння випаровування відбувається не тільки з поверхні, а й з усієї маси води. Якщо вода перебуває під тиском нижчим, ніж атмосферний, вона закипає за нижчої температури. Випаровування відбувається з поверхні льоду, так само, як і з поверхні рідкої води. Ось чому товщина шару снігу в морозну погоду зменшується. Із зниженням температури спостерігається зниження пружності пари над льодом (рис. 2.5., відрізок ОВ). Температура танення льоду залежить від тиску (крива ОС). Точка О, якій відповідає рівновага трьох агрегатних станів води, називається *потрійною*.

Діаграма, що відображає стан речовини залежно від умов, називається діаграмою стану. Діаграма стану води (рис. 2.5.) розділена на три частини: рідка вода, лід, пара. Діаграма показує стани води, які термодинамічно стійкі за пев-

них значень температури і тиску.

Контрольні запитання:

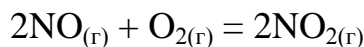
1. За яким принципом хімічні реакції поділяються на оборотні та необоротні. Наведіть приклади.
2. Як за величиною енергії Гіббса оборотної реакції можна визначити стан рівноваги? Дайте визначення цьому поняттю.
3. Який вигляд приймає закон діяння мас для оборотної системи в стані рівноваги?
4. Поясніть яким чином за величиною константи хімічної рівноваги можна визначити повноту перебігу хімічної реакції.
5. Перелічте фактори, які здатні порушити динамічну рівновагу оборотної системи. Сформулюйте правило, яке описує поведінку системи за умов порушення динамічної рівноваги.
6. Спрогнозуйте зміну швидкостей прямої та зворотної реакції оборотної системи, при збільшенні концентрації вихідної речовини.
7. Як зміниться стан рівноваги в газовій оборотній системі, при збільшенні тиску?
8. Як зміниться швидкість ендотермічної реакції при збільшенні температури?
9. Що розуміють під поняттям “фаза”? Поясніть прикладами.
10. Під час нагрівання води на повітрі вода закипає при температурі 100°C. За яких умов вода буде закипати при більш низької температури?

Тестові завдання:

1. Швидкість яких реакцій збільшується із зростанням температури:
 - A. екзотермічних
 - B. будь-яких
 - C. ендотермічних
 - D. окисно-відновних

Е. каталітичних

2. Яке співвідношення представляє собою константу рівноваги для хімічної рівноваги, що описується рівнянням реакції:



A. $K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}$

B. $K = \frac{[\text{NO}]^2 + [\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}$

C. $K = \frac{[\text{NO}]^2[\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}$

D. $K = \frac{[\text{NO}_2]^2}{[\text{NO}]^2 + [\text{O}_2]}$

E. $K = \frac{[2\text{NO}_2]^2}{[2\text{NO}]^2[\text{O}_2]}$

3. Зміщенню рівноваги в системі $2\text{H}_2\text{S}_{(г)} + 3\text{O}_{2(г)} = 2\text{SO}_{2(г)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(г)}$ $\Delta H^0 < 0$ в бік утворення продуктів реакції сприяє все, окрім:

- A. підвищення температури
- B. підвищення концентрації H_2S
- C. пониження концентрації SO_2
- D. підвищення тиску
- E. пониження температури

4. Швидкість яких реакцій оборотної системи збільшується із зменшенням температури:

- A. ендотермічних
- B. екзотермічних
- C. будь-яких
- D. окисно-відновних
- E. каталітичних

5. Швидкість реакції $\text{Fe}_2\text{O}_{3(г)} + 3\text{H}_2 = 2\text{Fe} + \text{H}_2\text{O}$ при $V = \text{const}$ і збільшенні кількості H_2 в 2 рази зросте у:

- A. 16 разів
B. 2 рази
C. 4 рази
D. 8 разів
E. 6 разів
6. Вкажіть реакцію, для якої при стисненні газів рівновага зміститься у бік утворення вихідних речовин.
- A. $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$
B. $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$
C. $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$
D. $\text{Cl}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{COCl}_2$
E. $2\text{SO}_3 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$
7. Принцип Ле-Шател'є дає можливість контролю протікання хімічної реакції як в лабораторії, так і в промисловості. Вкажіть, який з наведених процесів повинен проводитися при підвищеному тиску:
- A. $3\text{H}_2(\text{г}) + \text{N}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NH}_3(\text{г})$
B. $\text{Fe}(\text{т}) + \text{H}_2\text{O}(\text{пара}) \leftrightarrow \text{FeO}(\text{т}) + \text{H}_2(\text{г})$
C. $\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{NO}(\text{г})$
D. $\text{C}(\text{т}) + \text{O}_2(\text{г}) \leftrightarrow \text{CO}_2(\text{г})$
E. $\text{H}_2(\text{г}) + \text{Cl}_2(\text{г}) \leftrightarrow 2\text{HCl}(\text{г})$
8. Який закон приймає вигляд константи рівноваги для системи оборотних хімічних реакцій?
- A. закон еквівалентів
B. закон діяння мас
C. закон кратних співвідношень
D. закон постійності складу
E. закон збереження енергії
9. Вкажіть вірне визначення поняття константа хімічної рівноваги ”:
- A. це відношення суми рівноважних концентрацій продуктів реакції к

сумі рівноважних концентрацій вихідних речовин в ступені їх стехіометричних коефіцієнтів

- B.* це відношення добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції к добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин в ступені їх стехіометричних коефіцієнтів
- C.* це відношення добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин к добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції в ступені їх стехіометричних коефіцієнтів
- D.* це різниця добутку рівноважних концентрацій продуктів реакції та добутку рівноважних концентрацій вихідних речовин в ступені їх стехіометричних коефіцієнтів
- E.* це сума рівноважних концентрацій продуктів реакції та вихідних речовин в ступені їх стехіометричних коефіцієнтів

10. Під поняттям “рівноваги” розуміють стан оборотної системи, при якому:

- A.* концентрації вихідних речовин та продуктів реакції однакові
- B.* швидкість прямої реакції набагато менша за швидкість зворотної реакції
- C.* швидкість зворотної реакції набагато менша за швидкість прямої реакції
- D.* концентрації вихідних речовин дорівнюють нулю
- E.* швидкість прямої та зворотної реакції однакові

11. Під поняттям “фази” розуміють:

- A.* процес перетворення частин системи до однорідного стану
- B.* сукупність речовин системи з однаковою концентрацією
- C.* сукупність однорідних частин системи з однаковими властивостями
- D.* сукупність частин системи з однаковим складом та різним агрегатним станом
- E.* процес переходу однієї речовини в різний агрегатний стан

12. Яке твердження описує вплив зміни зовнішніх умов на стан хімічної рівноваги оборотної системи?

- A.* закон діяння мас
- B.* принцип Паулі

- C. правило Вант-Гоффа
- D. принцип Ле-Шател'є
- E. принцип найменшої енергії

Розділ **3**

РОЗЧИНИ ТА КОЛОЇДНІ СИСТЕМИ

3.1. РОЗЧИНИ

Теоретичні питання:

Типи розчинів. Способи вираження складу розчинів. Електролітична дисоціація. Розчини електролітів та неелектролітів. Сила електролітів. Константа та ступінь дисоціації. Добуток розчинності. Закони Рауля. Осмос. Іонний добуток води. рН розчинів. Буферні розчини. Іонні реакції та гідроліз.

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.

Розчинами називаються гомогенні термодинамічно стійкі системи змінного складу з двох і більшого числа компонентів

Розчин складається з розчинених речовин і розчинника, тобто середовища, в якому ці речовини рівномірно розподілені у вигляді молекул або іонів.

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.

Розчини класифікують по ряду ознак:

- залежно від природи розчинника розчини підрозділяють на водні і неводні (спиртові, аміачні, бензоліві);
- залежно від концентрації іонів водню розчини можуть бути кислими, нейтральними і лужними;
- залежно від агрегатного стану розчинника і розчиненої речовини розчини підрозділяють на газоподібні, рідкі і тверді.

Прикладом газоподібних розчинів є повітря. До твердих розчинів відносяться велика частина металевих сплавів. Найбільше практичне значення мають рідкі розчини, оскільки в них відбувається більшість реакцій.

Основними параметрами стану розчинів є температура, тиск і концентрація.

Залежно від концентрації розчиненої речовини розчини ділять на **розведені** і **концентровані**.

Розведений розчин містить дуже малу масу розчиненої речовини в порівнянні з масою розчинника. Межі між розведеними і концентрованими розчинами умовні.

Для сульфатної кислоти за концентрованої вважають розчин, який містить 98 грама H_2SO_4 , для нітратної – 63 грама HNO_3 , для хлоридної – 37 грама HCl у 100 грамів розчину.

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 ХІХ 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.

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 (моль/л) або у грамах на літр(г/л).

Концентрація — це відношення неоднотипних величин. Відношення однотипних величин, наприклад, відношення маси розчиненої речовини до маси розчину, називається часткою.

Склад розчину можна виразити як концентрацією, так і часткою розчиненої речовини.

Масова частка — це відношення маси розчиненої речовини до маси розчину. Масову частку виражають у частках одиниці або у відсотках (0,5 або 50 %) і позначають літерою ω - омега.

Залежність між масовою часткою ω , масою розчиненої речовини m_1 та масою розчину m_2 виражається формулою:

$$\omega = \frac{m_1}{m_2} \cdot 100\%$$

Мольна частка — це відношення кількості розчинної речовини до суми кількостей всіх речовин у розчині. Мольна частка безрозмірна величина, позначають літерою N .

Молярна концентрація — визначається числом моль розчиненої речовини, яка міститься в одному літрі розчину. Молярність виражають у молях на літр (скорочено M) і позначають літерою C_M .

$$C_M = \frac{m}{M \cdot V} ,$$

де m — маса розчиненої речовини, г;

M — молярна маса розчиненої речовини, г/моль;

V — об'єм розчину, л

Молярна концентрація еквівалента — показує число еквівалентних мас розчиненої речовини в одному літрі розчину. Молярну концентрацію еквівалента виражають у молях на літр і позначають — C_N .

$$C_N = \frac{m}{E_m \cdot V} ,$$

де m — маса розчиненої речовини, г;

E_m — еквівалентна маса розчиненої речовини, г/моль.

V — об'єм розчину, л

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:

$$\frac{C_{H_1}}{C_{H_2}} = \frac{V_2}{V_1} \quad \text{або} \quad C_{H_1} \cdot V_1 = C_{H_2} \cdot V_2$$

Титр розчину показує, скільки грамів розчиненої речовини міститься в одному мілілітрі розчину. Позначають – **T**, одиниці виміру – г/мл.

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

Кількісний склад розчину можна виражати через **молярність** – число молів розчиненої речовини, що міститься в 1 кг розчинника. Позначають – **Cm**, одиниці виміру – моль/кг.

Здатність різних речовин розчинятися в розчиннику за даних умов називається **розчинністю**. Кількісно розчинність речовини визначається концентрацією її насиченого розчину при даній температурі.

Розчинність рідин та твердих речовин виражають масою речовини, яка розчиняється у 100 г води при даній температурі (до утворення насиченого розчину). Цю величину називають *коефіцієнтом розчинності*.

Наприклад, розчинність хлориду натрію за температури 18 °С дорівнює 35,86 г у 100 г води.

Електролітична дисоціація.

Розчини електролітів та неелектролітів

Розчини деяких речовин проводять електричний струм, інші - не проводять. Цей факт пояснила теорія електролітичної дисоціації. Згідно з цією теорією деякі речовини розкладаються в розчині на іони, вони називаються *електролітами*; інші не розкладаються, вони називаються *неелектролітами*. Процес розпаду речовин на іони називається *електролітичною дисоціацією*. Позитивно заряджені іони називаються *катіонами*, 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 електролітичної дисоціації розробили шведський фізикохімік **С. Арреніус** та німецький вчений **В. Оствальд** (1887—1888 рр.). В основу цієї теорії було покладено припущення, 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.

Механізм дисоціації речовин різний і залежить від типу хімічного зв'язку. Руйнування іонної кристалічної решітки (NaCl) – це результат *іон-дипольної* взаємодії іонів кристала з полярними молекулами води, унаслідок якого розривається іонний зв'язок, іони переходять у розчин, а потім гідратуються (рис. 3.1)

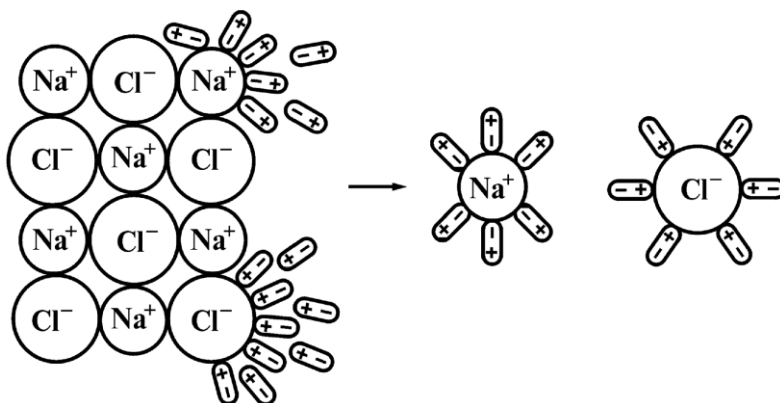


Рис. 3.1. Схема електролітичної дисоціації NaCl у водному розчині.

Дисоціація молекул з полярним ковалентним зв'язком відбувається складніше. У речовин з полярним ковалентним зв'язком (наприклад, HCl) у результаті *диполь-дипольної* взаємодії електронна хмара, створююча хімічний зв'язок, зміщується до більш електронегативного атома Хлора, тому полярний ковалентний зв'язок перетворюється на іонний, відбувається іонізація зв'язку. Потім молекула легко розпадається на гідратовані іони (диссоціює). Молекули води оточують іони електроліту, зв'язок між іонами настільки ослабляється, що вони поведуться як самостійні частинки (рис. 3.2)

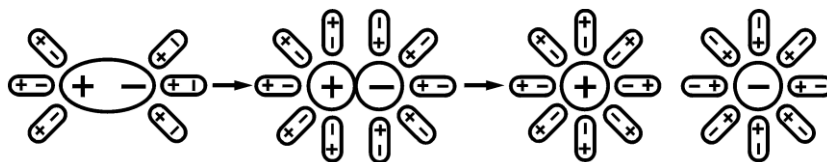
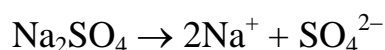
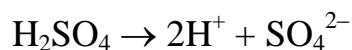


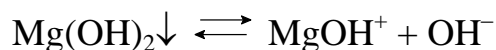
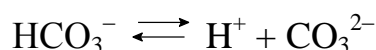
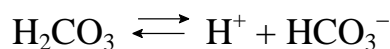
Рис. 3.2. Схема електролітичної дисоціації полярної молекули електроліту внаслідок дії розчинника.

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**.

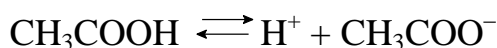
Сильні кислоти, луги, розчинні солі відносять до сильних електролітів, які дисоціюють необоротно. Оскільки дисоціація сильних електролітів відбувається повністю, а зворотний процес асоціації здійснюється з утворенням іонних пар, а не початкових молекул, рівняння електролітичної дисоціації сильних електролітів автори пропонують зображати однією стрілкою.



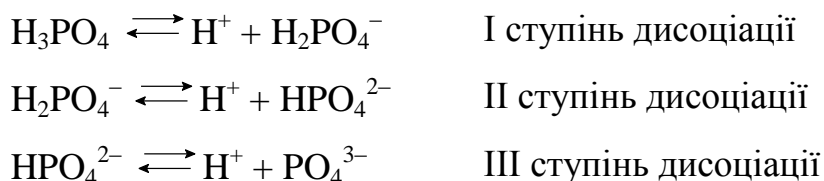
Слабкі кислоти, основи, малорозчинні солі – слабкі електроліти, які навіть в дуже розведених розчинах дисоціюють ступінчастоі оборотно:



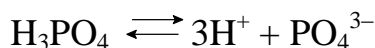
Згідно теорії електролітичної дисоціації, **кислотами** називають сполуки, які дисоціюють у водному розчині з утворенням катіонів Гідрогену:



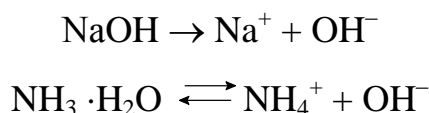
Основність кислоти визначають числом іонів Гідрогену, що утворюються унаслідок дисоціації однієї молекули. HNO_3 , HCl , HCN , CH_3COOH – одноосновні кислоти; H_2SO_4 , H_2CO_3 – двоосновні; H_3PO_4 , H_3AsO_4 – триосновні, оскільки в результаті дисоціації молекули кислоти відщеплюють відповідно один, два і три катіони Гідрогену. Дво- і триосновні кислоти дисоціують ступінчасто:



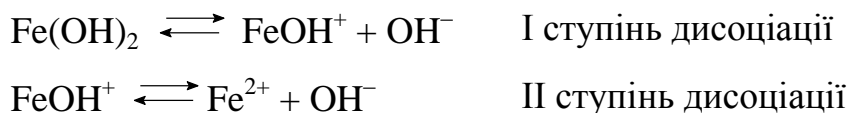
Сумарне рівняння дисоціації має вигляд:



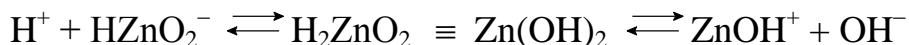
Основами називають сполуки, які дисоціують з утворенням гідроксид-іонів:



Унаслідок дисоціації основ утворюються катіони металів або амонія і гідроксид-іони. **Кислотність основ** визначають числом гідроксид-іонів, які утворюються при їх дисоціації. Багатокислотні основи дисоціують ступінчасто:

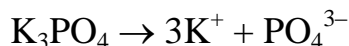


Амфотерні гідроксиди дисоціують у водному розчині одночасно за типом кислот і основ. Вони відщеплюють катіони Гідрогену і гідроксид-іони:



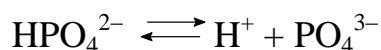
Солями називають сполуки, які дисоціують у водному розчині з :

а) катіонів металу і аніонів кислотного залишку (середні):

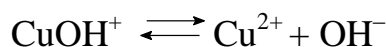
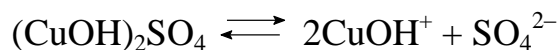


б) катіонів металу або амонія і гідроаніонів кислотного залишку (кислі):



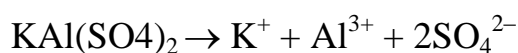


в) гідроксокатіонів металу і аніонів кислотного залишку (основні):



Кислі солі дисоціюють ступінчасто: спочатку відщеплюють катіони металу, а потім – іони Гідрогену. Аналогічно диссоціюють основні солі, вони спочатку відщеплюють кислотні залишки, а потім – гідроксид-іони.

Подвійні солі дисоціюють одностадійно. Вони розпадаються у водному розчині з утворенням відповідних катіонів та аніону кислотного залишку:



Сила електролітів. Константа та ступінь дисоціації.

Добуток розчинності

Електроліти різною мірою дисоціюють на іони. Кількісною характеристикою повноти перебігу електролітичної дисоціації є *ступінь дисоціації* α , який дорівнює відношенню числа молекул електроліту, що розщепились у розчині на іони (n), до загального числа молекул у розчині (N):

$$\alpha = \frac{n}{N} \cdot 100 \%$$

Ступінь дисоціації виражається дробовим числом або у відсотках і змінюється від 0 до 1 (від 0 до 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%, до сильних електролітів належать майже всі солі, луги, деякі

кислоти (HCl, HClO₄, HNO₃, HSO₄ тощо).

Слабкі є електроліти ступінь дисоціації яких у 0,1 М водному розчині менший за 3%. До слабких електролітів належать більшість основ, амфотерні гідроксиди, деякі кислоти (H₂S, H₃BO₃, HCN, H₂SiO₃, H₂CO₃, HNO₂, H₂SO₃, тощо).

Таблиця 3.1

Природа електроліта	Значення α для електролітів		
	Сильні $\alpha > 30\%$	Середні $3\% < \alpha < 30\%$	Слабкі $\alpha < 3\%$
Основи	луги (LiOH, NaOH, KOH, RbOH, CsOH, Ba(OH) ₂ , Sr(OH) ₂)	Ca(OH) ₂ ↓ Mg(OH) ₂ ↓	NH ₃ ·H ₂ O та слабкі нерозчинні основи
Кислоти	HCl, HBr, HI, HMnO ₄ , HClO ₄ , HClO ₃ , HNO ₃ , H ₂ SO ₄	HNO ₂ , H ₂ SO ₃ , H ₃ PO ₄ , HCOOH, H ₂ C ₂ O ₄	HClO, H ₂ S, HCN, H ₂ SiO ₃ , H ₂ CO ₃ , CH ₃ COOH
Солі	майже всі розчинні у воді солі	CdCl ₂ , ZnCl ₂	малорозчинні та нерозчинні солі

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 розчинники, наприклад, формиатна 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 ϵ** 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:



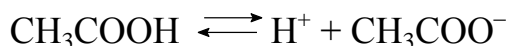
константа дисоціації має вигляд:

$$K_d = \frac{[K^+][A^-]}{[KA]},$$

де $[K^+]$, $[A^-]$ – рівноважні концентрації катіона и аніона у розчині,

$[KA]$ – рівноважні концентрації недисоційованих молекул..

Подібно до ступеня дисоціації, константа дисоціації служить кількісною мірою дисоціації електроліту. Чим більше значення константи дисоціації електроліту, тим краще він дисоціює в розчині і більше концентрація його іонів. Константа дисоціації не залежить від концентрації електроліту. Вона змінюється залежно від температури, природи розчинника і розчиненої речовини. Для всіх слабких кислот і основ розраховані K_d при $t^\circ = 25^\circ\text{C}$, за їх значеннями легко порівнювати силу електролітів. Для рівняння електролітичної дисоціації оцтової кислоти:



вираз константи дисоціації має вигляд:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Константа і ступінь дисоціації пов'язані *рівнянням Освальда*:

$$K_d = \frac{\alpha C_M \alpha C_M}{(1 - \alpha) C_M} = \frac{\alpha^2 C_M}{1 - \alpha}$$

Якщо $(1 - \alpha) \approx 1$

$$K_d = \alpha^2 C_M$$

де C – загальна концентрація електроліту.

Наведена формула для обчислення K_d є *математичним виразом закону розведення Оствальда*. Це рівняння виражає залежність ступеня дисоціації слабкого електроліту від концентрації розчину:

$$\alpha = \sqrt{\frac{K_d}{C_M}}$$

і показує, що зі збільшенням концентрації розчину, ступінь дисоціації електроліту зменшується.

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. Кожному ступеню процесу дисоціації відповідає власне значення константи дисоціації.

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:

$$K = [Ag^+][Cl^-]/[AgCl],$$

де $[AgCl]$ — концентрація речовини в осаді, яка не залежить від абсолютної кількості твердої фази і є сталою величиною.

Оскільки $[AgCl] = \text{const}$, то $K \times [AgCl] = K'$, а значить і $[Ag^+][Cl^-] = K'$.

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:

$$\text{ДР}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = [\text{Ag}^+]^2 \times [\text{CrO}_4^{2-}]$$

Таблиця 3.2.

Добуток розчинності важкорозчинних електролітів при 25°C

Речовина	Добуток розчинності (ДР)	Речовина	Добуток розчинності (ДР)
AgBr	$6 \cdot 10^{-13}$	CdS	$7,9 \cdot 10^{-27}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	Cu(OH) ₂	$2,2 \cdot 10^{-20}$
Ag ₂ CrO ₄	$4 \cdot 10^{-12}$	CuS	$6 \cdot 10^{-36}$
AgI	$1,1 \cdot 10^{-16}$	Fe(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-15}$
Ag ₂ S	$6 \cdot 10^{-50}$	Fe(OH) ₃	$3,8 \cdot 10^{-38}$
BaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	FeS	$5 \cdot 10^{-18}$
BaCrO ₄	$1,6 \cdot 10^{-10}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	MnS	$2,5 \cdot 10^{-10}$
CaCO ₃	$5 \cdot 10^{-9}$	PbS	$1 \cdot 10^{-27}$
CaC ₂ O ₄	$2 \cdot 10^{-9}$	SnS	$1 \cdot 10^{-24}$
CaSO ₄	$1,3 \cdot 10^{-10}$	Zn(OH) ₂	$1 \cdot 10^{-17}$
Cd(OH) ₂	$2 \cdot 10^{-14}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

За допомогою величин ДР можна сформулювати *правило випадіння осаду*: якщо добуток концентрацій іонів більше, ніж значення ДР солі, то осад випадає, якщо менше, то осад не випадає. *Правило розчинення осаду*: осад розчиняється у випадку, коли добуток рівноважних концентрацій іонів у насиченому розчині буде меншим за величину ДР електроліту.

Закони Рауля. Осмос

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. Урахувати їх кількісно дуже важко. Тому цікавішими для вивчення є розведені 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, та їхнім взаємним впливом можна знехтувати.

Розведені розчини наближаються до ідеальних, їхні властивості описуються простішими рівняннями, ніж властивості концентрованих розчинів.

Розглянемо деякі властивості розведених 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. 3.3). З діаграми видно, що для визначення температури замерзання розчину слід продовжити криву bb_1 , що відображає зміну пружності пари над розчином, порівняно з пружністю пари над водою (крива aa_1). до перетину з

кривою пружності пари над льодом ас. Отже, температура замерзання розчину нижча, ніж температура замерзання води ($T_3 < T_0$).

Для визначення температури кипіння розчину криву bb_1 слід продовжити до перетину з прямою rb_1 , яка на осі ординат відтинає відрізок, що відповідає тиску 101,3 кПа. Температура кипіння розчину вища, ніж температура кипіння води ($T_2 > T_0$).

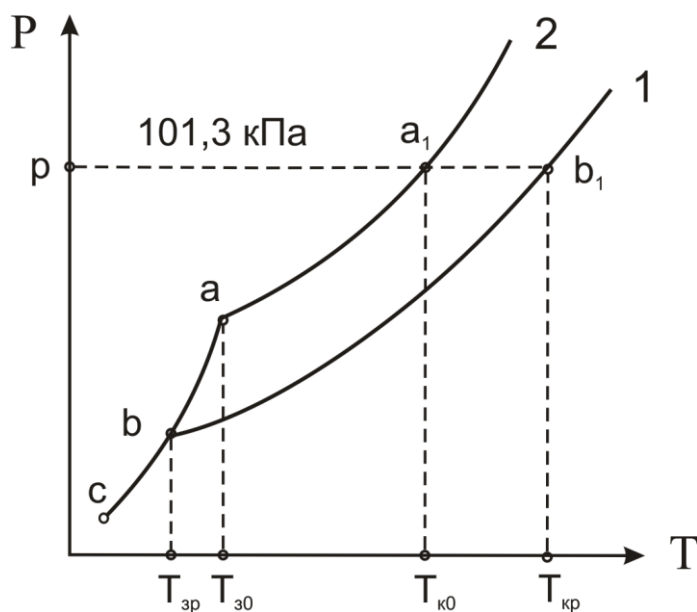


Рис. 3.3. Зміна пружності водяної пари:
1– розчин, 2– вода

Різниця між температурами кипіння розчину і розчинника називається підвищенням температури кипіння розчину ($\Delta T_{\text{кип}}$). Різниця між температурами замерзання розчинника і розчину називається зниженням температури замерзання розчину ($\Delta T_{\text{зам}}$). Досліджуючи температури кипіння та температури замерзання розведених 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

$$\Delta T_{\text{кип}} = E m,$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K m$$

де m — молярність розчину, E і K — відповідно ебуліоскопічна і кріоскопічна 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 колби. 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. 3.4 подано схему найпростішого осмометра — приладу, за допомогою якого можна спостерігати явище осмосу. 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 роз-

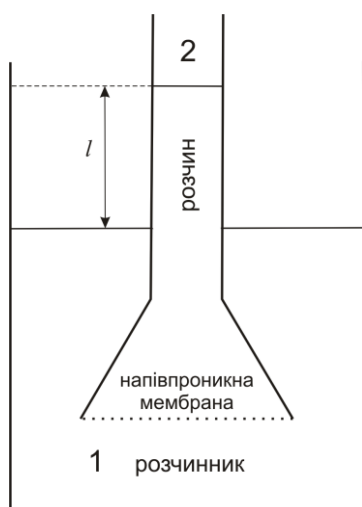


Рис.3.4. Прилад для спостереження явища осмосу

чиннику $N_1 = 1$, 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. 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,

$$P_{\text{осм}} = cRT,$$

де $P_{\text{осм}}$ — 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**

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 $c = m/(M \cdot V)$ у рівняння Вант-Гоффа, знайдемо:

$$P_{\text{осм}} = (m/M)RT$$

Оскільки наведене рівняння за формою збігається з рівнянням стану ідеа-

льного 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 1 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 вянути, 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

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{i n}{\sum n_i},$$

$$\Delta T_{\text{кип}} = i E m, \quad \Delta T_{\text{зам}} = i K m, \quad \pi = i C R T$$

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):

$$i = 1 + \alpha(n-1)$$

Іонний добуток води. рН розчинів. Буферні розчини

Вода — найпоширеніша на Землі речовина. Вона вкриває майже 3/4 поверхні земної кулі. Вода має дуже велике значення у житті всього живого на нашій Землі. 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.

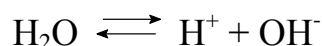
Вода, що входить до складу різних сполук, має різну природу. Розрізняють конституційну, кристалізаційну та гігроскопічну воду.

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.

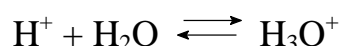
Внаслідок відщеплення кристалізаційної води хімічна природа сполуки не змінюється, а лише дещо змінюються хімічні властивості останньої. Так, у разі відщеплення води від кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ змінюється його забарвлення, але сіль залишається сіллю.

Гігроскопічна вода хімічно не зв'язана з відповідними сполуками, тому вилучення її із сполуки не викликає жодних хімічних змін.

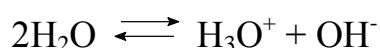
Експериментально встановлено, що чиста вода проводить електричний струм. Це свідчить про те що молекули води частково дисоціюють на іони:



У воді та водних розчинах іони Гідрогену H^+ зв'язані з молекулами води і утворюють катіони гідроксонію H_3O^+ :



Тому рівняння дисоціації води має вигляд:



Зазвичай записують рівняння дисоціації води спрощено з утворенням катіону Гідрогену і гідроксиду іону.

На основі закону діяння мас константа електролітичної дисоціації води має вигляд:

$$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} \quad K_{d, H_2O} = 1,8 \cdot 10^{-16}, \text{ при } 22 \text{ }^\circ\text{C}$$

де $[H_2O]$ – рівноважна концентрація недисоційованих молекул води.

Одним із способів визначення ступеня електролітичної дисоціації води є метод електропровідності. Визначений таким чином, він дорівнює $1,8 \cdot 10^{-16}$. Таке значення ступеня дисоціації води є показником того, що число молекул, які розпадаються на іони, надзвичайно мале. Тому рівноважну концентрацію води можна вважати сталою величиною $[H_2O] = \text{const}$, яка дорівнює її молярній концентрації. Чисельно молярну концентрацію води знаходять, поділивши масу 1 л води на її молярну масу:

$$[H_2O] = \frac{1000}{18} = 55,56 \text{ моль/л.}$$

$$K_d[H_2O] = [H^+][OH^-] \text{ або}$$

$$1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 1 \cdot 10^{-14} \text{ (при } 25^\circ\text{C)}$$

K_{H_2O} – стала при даній температурі величина, яку називають **іонним добутком води**. Із зміною температури іонний добуток води також змінюється. Наприклад, при $30 \text{ }^\circ\text{C}$ $K_{H_2O} = 1,89 \cdot 10^{-14}$, при $50 \text{ }^\circ\text{C}$ $K_{H_2O} = 5,6 \cdot 10^{-14}$, при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ $K_{H_2O} = 74 \cdot 10^{-14}$.

У чистій воді концентрація гідроксид-іонів дорівнює концентрації іонів Гідрогену. При $22 \text{ }^\circ\text{C}$ концентрація цих іонів така:

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_{H_2O}} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ моль/л}$$

Якщо до чистої води додати кислоти, то $[H^+] > 10^{-7}$ моль/л, а $[OH^-] < 10^{-7}$ моль/л. Навпаки, якщо до води додати лугу, то $[H^+] < 10^{-7}$ моль/л, а $[OH^-] > 10^{-7}$ моль/л. Однак добуток цих величин при 22 °С – величина стала, дорівнює 10^{-14} .

Концентрація іонів Гідрогену у розчині характеризує його кислотність. Кислотність середовищ позначають водневим показником рН.

Водневим показником рН називають десятковий логарифм концентрації іонів Гідрогену зі знаком мінус:

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

де $[H^+]$ – молярна концентрація іонів Гідрогену у розчині.

За допомогою рН кислотність середовища позначають так: нейтральне – рН = 7, кисле – рН < 7, лужне – рН > 7.

Таблиця 3.3.

Водневий показник рН, 298К

Кисле середовище	Нейтральне середовище	Лужне середовище
$[H^+] > [OH^-]$ рН < 7	$[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л рН = $-\lg 10^{-7} = 7$	$[H^+] < [OH^-]$ рН > 7

Аналогічно концентрацію гідроксид-іонів виражають через показник рОН, який є десятковим логарифмом концентрації гідроксид-іонів, взятий зі знаком мінус:

$$pOH = -\lg[OH^-],$$

де $[OH^-]$ – молярна концентрація гідроксид-іонів.

На основі іонного добутку води, обчислюють концентрацію $[H^+]$ та $[OH^-]$ -іонів за формулами:

$$[H^+] = \frac{K_{H_2O}}{[OH^-]} = \frac{10^{-14}}{[OH^-]} \text{ та } [OH^-] = \frac{K_{H_2O}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

Оскільки рН + рОН = 14, то рН = 14 – рОН та рОН = 14 – рН.

Кислотність середовища можливо визначити за допомоги кислотно-основних індикаторів – органічних речовин, які змінюють свій колір під дією

іонів Гідрогену. У лабораторній практиці для визначення реакції середовища найбільш часто застосовують індикатори: *лакмус, фенолфталеїн і метилоранж*.

Наприклад, лакмус у кислому середовищі забарвлюється у червоний колір, а у лужному – у синій. Зміна забарвлення метилоранжа (червоний – жовтий) спостерігається при $\text{pH} = 4$, а фенолфталеїна (безбарвний – червонофіолетовий) – при $\text{pH} = 9$.

Найбільш зручним для визначення інструментальних значень pH методом є потенціометричний, оснований на вимірюванні ЕРС кіл з переносом, складених із електрода, оборотного до іонів Гідрогену, і електрода порівняння.

При багатьох хімічних дослідженнях важливо створити середовище з певним значенням pH , яке не буде суттєво змінюватись у процесі досліда.

Системи, які відповідають цим умовам, називають ***буферними розчинами***. Зазвичай буферні розчини складаються із суміші слабких кислот або основ з їх солями.

Концентрація іонів Гідрогену у таких розчинах майже не змінюється при розведенні їх водою, а також при додаванні невеликої кількості сильних кислот або лугів.

Існує багато різноманітних рецептур приготування буферних розчинів. Прикладом подібної системи може бути суміш оцтової кислоти та її солі: $0,1 \text{ M CH}_3\text{COOH}$ та $0,1 \text{ M CH}_3\text{COONa}$, $\text{pH} = 4,73$. Додавання до літру цього буферного розчину $100 \text{ мл } 0,1 \text{ M HCl}$ або $0,1 \text{ M NaOH}$ зміщує pH лише до $4,64$ або $4,82$ відповідно, тобто менш ніж на $0,1$.

Іонні реакції та гідроліз

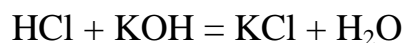
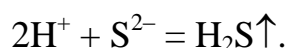
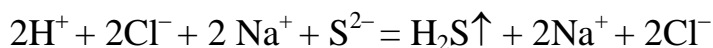
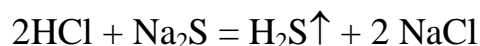
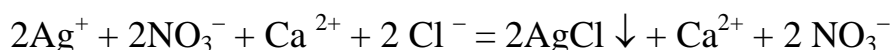
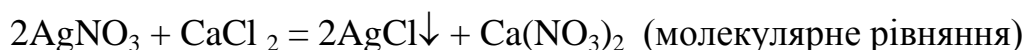
Між молекулами та іонами в розчинах можуть відбуватись реакції. Такі реакції називають іонообмінними.

Реакції обміну в розчинах електролітів ***практично протікають у бік утворення осаду, газів і слабких електролітів***.

Умови перебігу необоротних іонних реакцій

Умови перебігу	Приклад реакції
1. Випадає осад важкорозчинної речовини	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow + 2\text{NaNO}_3$ $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{BaSO}_4\downarrow$
2. Виділяється газ, практично нерозчинний у воді	$\text{Na}_2\text{S} + 2\text{HCl} \rightarrow 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{S}\uparrow$ $\text{S}^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S}\uparrow$
3. Утворюється слабкий електроліт	$2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

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:

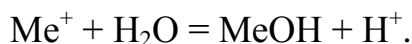


Деякі іонообмінні реакції використовуються в пожежній справі. Наприклад, в хімічно-пінних вогнегасниках речовинах використовується реакція:

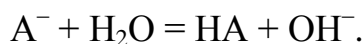


Гідролізом солей називається обмінна реакція взаємодії іонів розчиненої солі з водою, в результаті якої утворюються малодисоційовані сполуки та змінюється рН середовища.

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^- :

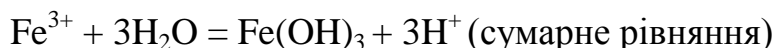
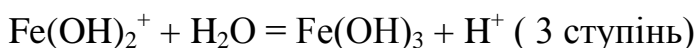
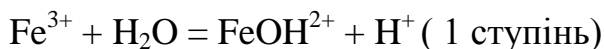


Якщо аніону (A^-) відповідає слабка кислота, він зв'язує іони H^+ :

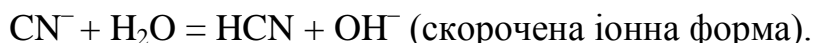
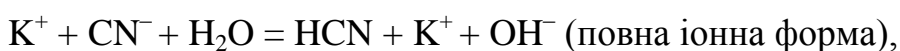


В першому випадку з'являються іони H^+ , що обумовлює підкислення розчину, а в другому випадку – іони OH^- , що обумовлює появу лужного середовища.

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:

$$h = \frac{C_{M_{\text{гидр.}}}}{C_M} \cdot 100\%$$

Величина h залежить від природи солі, її концентрації у розчині та температури.

До реакції гідролізу солі стосуються всі положення про хімічну рівновагу. Константа рівноваги реакції гідролізу називається *константою гідролізу* солі.

Константа гідролізу бінарних солей, утворених сильною основою і слабкою одноосновною кислотою, дорівнює

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Дкисл}}},$$

де $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – іонний добуток води,

$K_{\text{Дкисл}}$ – константа дисоціації слабкої кислоти.

Константа гідролізу бінарної солі, утвореної слабкою і сильною кислотою, дорівнює:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Досн}}},$$

де $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – іонний добуток води,

$K_{\text{Досн}}$ – константа дисоціації слабкої основи

Константа гідролізу солі, утвореної слабкою однокислотною і слабкою-одноосновною кислотою дорівнює:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{Досн}} \cdot K_{\text{Дкисл}}},$$

Закон розведення Оствальда (зв'язок між K_{Γ} і h) справедливий також і для випадку гідролізу:

$$K_{\Gamma} = \frac{Ch^2}{1-h}$$

При h значно меншому одиниці, рівняння K_{Γ} має вигляд:

$$K_{\Gamma} = Ch^2 \quad \text{або} \quad h = \sqrt{\frac{K_{\Gamma}}{C_{\text{M}}}}$$

Із закону розведення Оствальда виходить:

- чим менше концентрація солі, тим більше гідролізована сіль;
- чим слабкіша кислота або , що утворили сіль, тим більше ступінь гідролізу.

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:



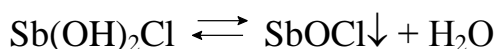
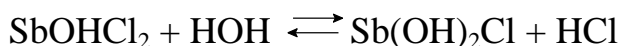
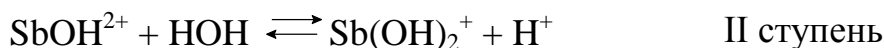
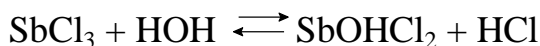
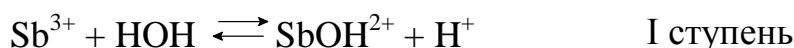
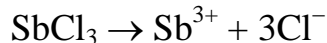
Якщо в розчині знаходяться дві солі, одна з яких гідролізується за катіоном, а інша - за аніоном, то вони посилюють *сумісний гідроліз*:



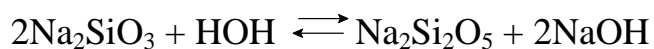
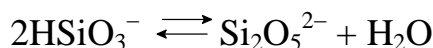
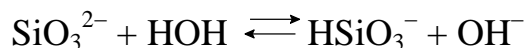
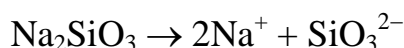
Така реакція використовується у вогнегасних речовинах як засіб утворення вуглекислого газу.

Особливі випадки гідролізу.

Гідроліз солей сурми(III), бісмуту(III), стануму(IV) і деяких інших протікає по катіону в дві стадії з утворенням осадів оксосолей:

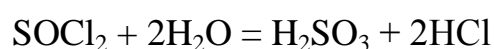
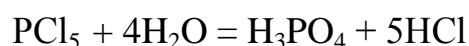
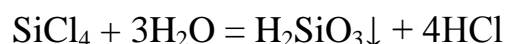
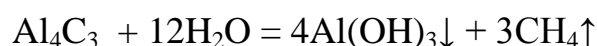
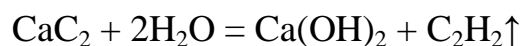
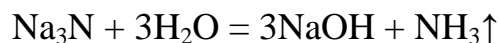


Гідроліз силіката натрія, на відміну від подібних солей, протікає з утворенням диметасилікат-іона:



Гідроліз сполук з ковалентним зв'язком.

Солеподібні сполуки з ковалентним зв'язком гідролізуються необоротно. Продуктами гідролізу є сильні і слабкі основи та кислоти. Оскільки ці сполуки не є електролітами, то рівняння гідролізу записують лише у молекулярному вигляді:



Контрольні запитання:

1. Дайте визначення поняттю „розчин“. Назвіть основні типи розчинів. Які процеси відбуваються під час розчинення речовини?
2. Наведіть основні способи вираження складу розчинів.
3. Наведіть основні положення теорії електролітичної дисоціації Арреніуса. Поясніть механізм дисоціації електролітів у розчині, застосувавши хімічну теорію розчинів.
4. Надайте характеристику кислотам, основам та солям з точки зору теорії електролітичної дисоціації.
5. За якою ознакою електроліти поділяються на сильні та слабкі? Наведіть формули для розрахунку ступеня та константи дисоціації, математичний вираз закону розведення Оствальда. Укажіть залежність ступеня дисоціації від концентрації розчинів електролітів.
6. Дайте визначення поняттю „розчинність“, „добуток розчинності“. Сформулюйте умови випадіння та розчинення осаду.
7. Надайте характеристику деяким властивостям розведених розчинів: тиску пари над розчинами, температурі замерзання і кипіння розчинів та осмо-

- тичному тиску у розчині. Сформулюйте закони Рауля та закон осмотичного тиску Вант-Гоффа.
8. Який вигляд має константа електролітичної дисоціації води на основі закону діяння мас? Дайте визначення поняттю „іонний добуток води“, „водневий показник рН“. Як позначають кислотність середовища за допомогою рН? Назвіть основні методи визначення кислотності середовища. Наведіть приклад буферного розчину.
 9. За яких умов реакції обміну в розчинах електролітів практично протікають до кінця? Якими правилами треба керуватися при складанні іонних рівнянь?
 10. Дайте визначення поняттю „гідроліз солей“. Перелічіть фактори, які підсилюють гідроліз солей. Наведіть математичний вираз, який зв'язує величини константи гідролізу, ступеня гідролізу та молярної концентрації бінарного електроліту. Наведіть приклади особливих випадків гідролізу.

Тестові завдання:

1. Кількість розчиненої речовини, що міститься в 1 літрі розчину, визначає:
 - A. Молярну концентрацію
 - B. Масову частку
 - C. Молярну концентрацію еквівалента
 - D. Мольну частку
 - E. Молярну концентрацію
2. При зберіганні відкритої колби з розчином солі на дні колби утворились кристали. Яким буде розчин над кристалами?
 - A. Концентрованим
 - B. Розведеним
 - C. Ненасиченим
 - D. Насиченим
 - E. Пересиченим

3. До колігативних властивостей розчинів відносять:
- A. Синерезис
 - B. Осмос і осмотичний тиск
 - C. Седиментаційну стійкість
 - D. Кінетичну стійкість
 - E. Ефект Тіндалля
4. Розчинність газів у воді при підвищенні температури:
- A. Не змінюється
 - B. Спочатку збільшується, а потім зменшується
 - C. Спочатку зменшується, а потім збільшується
 - D. Збільшується
 - E. Зменшується
5. Які з наведених електролітів відносяться тільки до слабких:
- A. NH_4Cl , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 - B. CH_3COOH , CH_3COONa
 - C. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CH_3COOH
 - D. HCl , AgCl
 - E. AgCl , NH_4Cl
6. Які з наведених пар іонів можуть одночасно знаходитися в розчині:
- A. Ba^{2+} , SO_4^{2-}
 - B. Fe^{2+} , OH^-
 - C. Fe^{3+} , OH^-
 - D. Ag^+ , Cl^-
 - E. Fe^{3+} , Cl^-
7. Між розчинами яких сполук можливий перебіг незворотньої реакції
- A. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaCl}$
 - B. $\text{FeCl}_3 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
 - C. $\text{CaCl}_2 + \text{NaOH}$
 - D. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{NaOH}$
 - E. $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaCl}$

8. Який з наведених розчинів має найбільший осмотичний тиск?
- A. 1 % розчин FeCl_3
 - B. 1% розчин NaCl
 - C. 1% розчин глюкози
 - D. 1% розчин сахарози
 - E. 1 % розчин білка
9. Вкажіть, який із наведених водних розчинів, які мають однакові молярні концентрації, найгірше проводить електричний струм?
- A. розчин ціанідної кислоти
 - B. розчин ціаніду калію
 - C. розчин сульфатної кислоти
 - D. розчин гідроксиду калію
 - E. розчин сульфату калію
10. Укажіть концентрацію іонів Гідрогену в чистій воді:
- A. 10^{-1}
 - B. 10^{-3}
 - C. 10^{-5}
 - D. 10^{-7}
 - E. 10^{-9}
11. Розчинність важкорозчинних електролітів (типа AgCl або BaSO_4) характеризують за допомоги спеціальної константи, яка називається:
- A. Ступенем дисоціації
 - B. Ступенем гідролізу
 - C. Добутком розчинності
 - D. Константой гідролізу
 - E. Коефіцієнтом абсорбції
12. Укажіть, яка із наведених солей підлягає повному незворотньому гідролізу:
- A. Na_3PO_4
 - B. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$

C. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$

D. KNO_3

E. Cr_2S_3

3.2. КОЛОЇДНІ СИСТЕМИ

Теоретичні питання:

Поняття про колоїдні системи. Одержання колоїдних систем та їх стійкість. Адсорбція. Поверхнево-активні речовини. Аерозолі, пили, піни, емульсії та суспензії.

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. 3.5). Скорочено тип колоїдної системи записується у вигляді дробу в числівнику якого назва дисперсної фази (т,р,г), а в знаменнику – дисперсійного середовища.

Таблиця 3.5.

Дисперсна фаза	Дисперсійне середовище	Позначення	Тип системи	Приклади
тверда	рідка	т/р	золі, суспензії	дисперсії в природних водах, золі металів
рідка	рідка	р/р	емульсія	молоко, нафта
газ	рідка	г/р	газові емульсії, піни	мильна піна
тверда	тверда	т/т	тверді колоїдні розчини	мінерали, деякі сплави
рідка	тверда	р/т	пористі тіла, гелі	вологі ґрунти
газ	тверда	г/т	пористі тіла, ксерогелі	пемза, силікагель

тверда	газ	т/г	аерозолі (пили, дими)	тютюновий дим, пил
рідка	газ	р/г	аерозолі (тумани)	туман, хмари
газ	газ	г/г	системи з флуктуа- цією 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.

Одержання колоїдних систем та їх стійкість

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 одержувати 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.

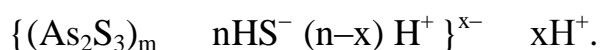
Знаючи електричні властивості колоїдних систем, можна скласти схему будови часточок ліофобного колоїду. В центрі колоїдної часточки розміщене ядро, яке складається з міцно сполучених між собою молекул або іонів речовини дисперсної фази. Поверхня ядра вкрита адсорбційним шаром, який складається з адсорбованих 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 *міцелою*.

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 ве-

личиною 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 сульфїду арсену(III) As_2S_3 схематично формулу міцели записують так:



Ядро Адсорбційний шар Дифузійний шар

Таку міцелу можна зобразити за допомогою рисунку 3.5.

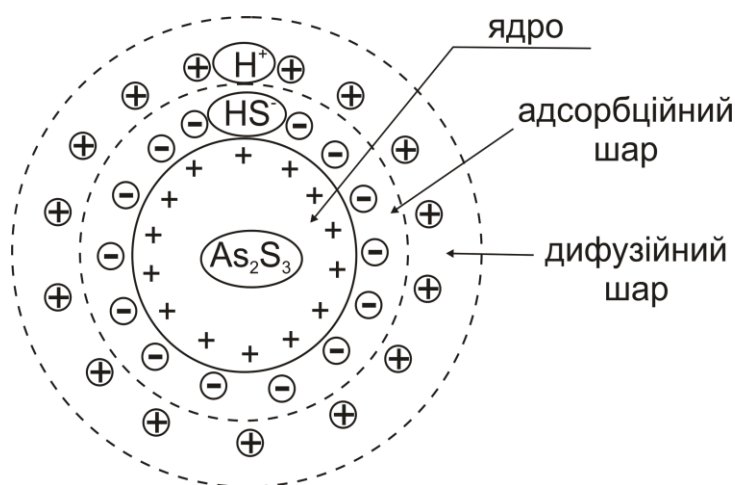


Рис. 3.5. Міцела сульфїду арсену(III)

Для цієї системи потенціалвизначальними є іони HS^- , протиїонами — H^+ . Ліофобні колоїдні системи виявляють тенденцію до взаємодії часточок з утворенням складніших агрегатів. Процес збільшення розмірів часточок дисперсної фази золю називається **коагуляцією**. Коагуляція може відбуватися під впливом різних чинників: введення електролітів, неелектролітів, зниження температури, кип'ятіння, дія сонячного проміння, перемішування тощо. Якщо під час коагу-

ляції 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 переходу 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 статної 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 спричиняти 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.

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).

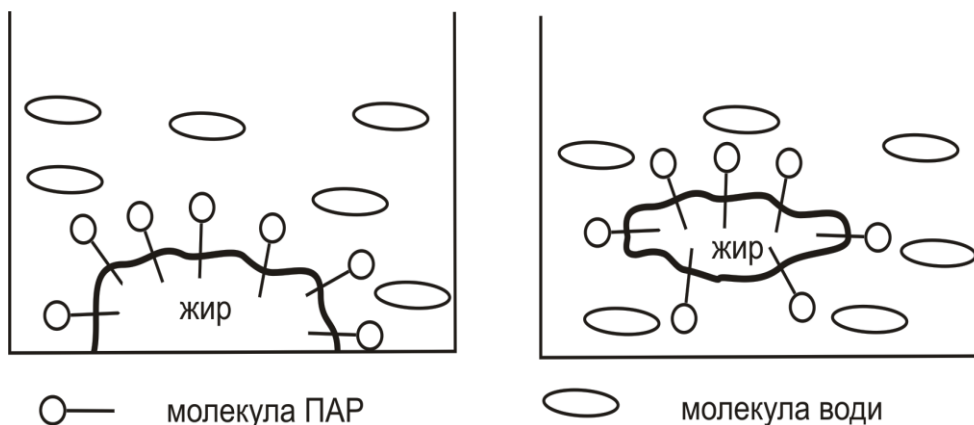


Рис. 3.6. Схема розчинення жиру у воді під дією молекул ПАР

На рисунку 3.6. схематично показано, як молекули ПАР "оточують" частку жиру, що знаходиться у воді, і переводять її у водну фазу. З цього стає зрозумілою дія ПАР. Одним з старіших ПАР є мила – натрієві солі стеаринової або пальмітинової кислоти.

Аерозолі, пили, піни, емульсії та суспензії

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 — аерозавісся. Суттєвий вплив на властивості пилів чинить *ступінь дисперсності* – це величина, оборотна до середнього розміру частки пилу.

Піною називається комірково–плівочна система, окремі бульбочки (комірки) 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 водорозчи-

нені полімери.

Емульсія 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 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.

Суспензії – це грубодисперсні системи, в яких дисперсна фаза – тверда речовина, а дисперсійне середовище рідина. Одним з обов'язкових компонентів суспензій є активна сіль (карбонати, гідрокарбонати, фосфати лужних металів або амонію).

Контрольні запитання:

1. Які гетерогенні системи називають дисперсними? Які їх головні ознаки?
2. Які системи називають мікрогетерогенними? Які властивості вони мають?
3. Як класифікують дисперсні системи за структурою та міжфазною взаємодією?
4. Якими методами одержують колоїдні системи?

5. Які системи називають суспензіями, емульсіями, аерозолями? Наведіть приклади.
6. Яке значення мають явища електрофорезу та електроосмосу для вивчення колоїдних систем?
7. Що називають колоїдною міцелою? Як вона побудована?
8. Яке явище називають коагуляцією? Наведіть загальні правила коагуляції колоїдних систем.
9. Які речовини називають поверхнево - активними? Наведіть приклади.
10. Які системи називають пінами? Наведіть приклади. Які фактори необхідні для утворення стійкої піни?

Тестові завдання:

1. Колоїдні системи характеризуються розміром часточок дисперсної фази
 - A. менше 1 нм
 - B. в межах від 1 до 100 нм
 - C. в межах від 100 до 200 нм
 - D. в межах від 200 до 300 нм
 - E. в межах від 300 до 400 нм
2. Прикладом колоїдної системи золі, суспензії (Т/Р) є:
 - A. молоко, нафта;
 - B. мильна піна;
 - C. мінерали, деякі сплави;
 - D. атмосфера;
 - E. дисперсії в природних водах, золі металів.
3. Прикладом колоїдної системи емульсії (Р/Р) є:
 - A. молоко, нафта;
 - B. мильна піна;
 - C. мінерали, деякі сплави;
 - D. атмосфера;

- E.* дисперсії в природних водах, золі металів.
4. Прикладом колоїдної системи газові емульсії, піни (Г/Р) є:
- A.* молоко, нафта;
 - B.* мильна піна;
 - C.* мінерали, деякі сплави;
 - D.* атмосфера;
 - E.* дисперсії в природних водах, золі металів.
5. Прикладом колоїдної системи тверді колоїдні розчини (Т/Т) є:
- A.* молоко, нафта;
 - B.* мильна піна;
 - C.* мінерали, деякі сплави;
 - D.* атмосфера;
 - E.* дисперсії в природних водах, золі металів.
6. Прикладом системи з флуктуацією густини (Г/Г) є:
- A.* молоко, нафта;
 - B.* мильна піна;
 - C.* мінерали, деякі сплави;
 - D.* атмосфера;
 - E.* дисперсії в природних водах, золі металів.
7. Тютюновий дим є прикладом колоїдної системи:
- A.* Суспензія.
 - B.* Аерозоль.
 - C.* Золь.
 - D.* Емульсія.
 - E.* Піна.
8. Для суспензій позначення дисперсна фаза / дисперсійне середовище має вигляд:
- A.* р/р
 - B.* г/р
 - C.* т/т

D. р/т

E. т/р

9. Емульсією називається дисперсна система, що складається

A. з двох або більш твердих дисперсних фаз;

B. з однієї газоподібної дисперсної фази;

C. з однієї твердої дисперсної фази;

D. з однієї рідкої дисперсної фази;

E. з двох або більш рідких дисперсних фаз.

10. Аерозолями називають системи, в яких дисперсійним середовищем є

A. тверда речовина;

B. рідина;

C. газ;

D. дві тверді речовини;

E. три тверді речовини.

11. Розсіювання світла міцелами колоїдної системи є важливою ознакою колоїдного стану, який називають:

A. ефект Тіндаля–Фарадея;

B. правило Дюкло-Траубе;

C. ефект Ребіндера;

D. явище розтікання;

E. теорія Ленгмюра.

12. Для гасіння пожеж застосовують комірково–плівочну систему, яка належить до:

A. аерозолів;

B. емульсій;

C. суспензій;

D. пін;

E. пилів.

4.1. ОКИСНО–ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ***Теоретичні питання:***

Ступінь окиснення. Окислення та відновлення. Типи окисно–відновних реакцій. Складання окисно–відновних реакцій. Метод електронного балансу. Основні окисники та відновники. Реакція горіння як окисно–відновний процес. Пожежна небезпечність окисників та відновників.

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 дійснос-

ті має менший ефективний заряд. Але це поняття дуже зручно використовувати при класифікації речовин, а також особливо зручно при складанні рівнянь реакцій. Окисно-відновні реакції широко застосовуються 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 окиснення 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:

$\boxed{-1}$ F

$\boxed{-2}$ O (крім пероксидів, в яких ступень окиснення дорівнює -1)

$\boxed{+1}$ лужні метали, водень (крім гідридів, в яких ступінь окиснення водню дорівнює -1)

$\boxed{+2}$ лужно-земельні метали.

Треба мати на увазі, що ***ступені окиснення простих речовин прийняти такими, що дорівнюють 0.***

Приклад

Визначте ступінь окиснення хрому в сполучі $K_2Cr_2O_7$.

Розв'язання

Ступені окиснення калія K^{+1} та кисню O^{-2} . Враховуючи, що алгебраїчна сума ступенів окиснення атомів в молекулі дорівнює нулю, складемо рівняння:

$$2 \cdot (+1) + 2 \cdot x + 7 \cdot (-2) = 0$$

$$x = +6$$

Окиснення – це процес віддачі електронів та збільшення ступеня окиснення, а **відновлення** – приєднання електронів та зменшення ступеня окиснення.

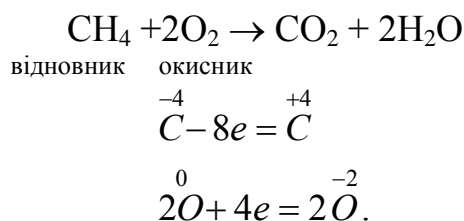
Відновник – це речовина, до складу якої входить елемент, що окиснюється. **Окисник** – це речовина, до складу якої входить елемент, що відновлюється під час реакції. Окисник окислює іншу речовину, сам при цьому відновлюється. Відновник відновлює іншу речовину, а сам при цьому окиснюється.

Елементи, які знаходяться у вищому ступені окиснення, можуть тільки відновлюватися, тобто бути окисниками, тому що їх атоми спроможні лише приймати електрони. Елементи, які знаходяться у нижчому ступені окиснення, можуть лише віддавати електрони, тобто бути відновниками. Речовини, що містять елементи в проміжних ступенях окиснення, можуть як віддавати, так і приймати електрони тобто мати окисно-відновну подвійність. **Вища ступінь окиснення для багатьох елементів дорівнює номеру групи, а нижчу для металів можна розрахувати за формулою – номер групи відняти вісім.**

Типи окисно–відновних реакцій

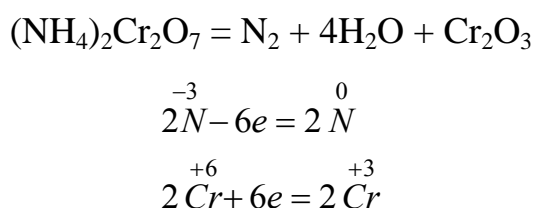
За механізмом перебігу розрізняють: міжмолекулярні, внутрішньомолекулярні та реакції диспропорціонування.

Міжмолекулярні - це окисно–відновні 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 кисня.

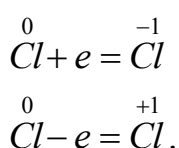
У *внутрішньомолекулярних* реакціях зміна ступеня окиснення атомів має місце *в одній молекулі*. Прикладом внутрішньомолекулярної реакції є реакція розкладання амоній діхромату:



У реакціях *диспропорціонування* окисником і відновником є атоми одного й тогож 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:



Складання окисно–відновних реакцій

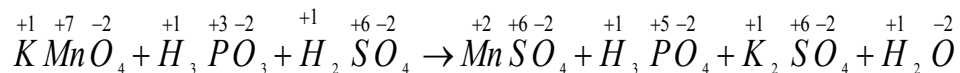
Метод електронного балансу

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

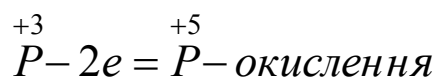
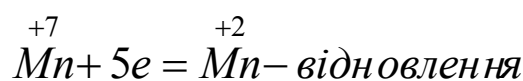
електронів. *Кількість відданих електронів має дорівнювати кількості приєднаних електронів.* Наприклад, щоб встановити коефіцієнти в рівнянні:



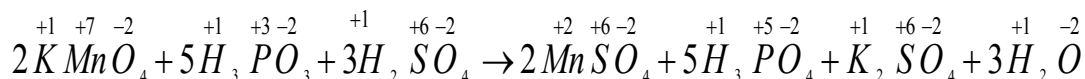
по-перше, треба визначити ступені окиснення елементів:



Ступінь окиснення змінюється у атомів *Mn* і *P*. Ці зміни можна виразити електронними рівняннями:



Кількість 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:



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 по-перед формул відповідних сполук;
- підібрати коефіцієнти біля формул сполук, які не змінюють своїх ступенів окиснення.

Основні окисники та відновники

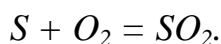
Нагадаємо, що частки, які віддають електрони, є **відновниками**, в процесі реакції вони окислюються (ступінь окиснення їх підвищується). Частки, які приєднують електрони, є **окисниками**, під час реакції вони відновлюються (ступінь окиснення знижується).

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 окисників – складних речовин – можна відмітити такі: $KMnO_4$, $K_2Cr_2O_7$, HNO_3 , H_2O_2 , $HClO_4$, $KClO_3$.

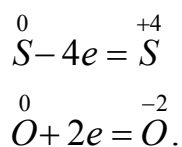
З простих речовин в якості *відновників* можуть виступати *метали*, а також деякі неметали - *водень, вуглець*. Відновниками можуть бути також негативні іони неметалів – Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , N^{3-} , а також позитивні іони металів, що знаходяться в низьких ступенях окиснення Cu^+ , Fe^{2+} , Cr^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} . З найбільш важливих відновників – складних речовин – можна відмітити такі: $NaNO_2$, Na_2SO_3 , H_2S , CO .

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. Наприклад, реакція горіння сірки:



Сірка, яка має ступінь окиснення 0 (проста речовина), віддає чотири електрони, а атом кисню приєднує 2 електрони:

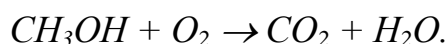


Горіти можуть багато речовин, але не всі речовини-відновники можуть окислюватися так, щоб виникав процес горіння.

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).

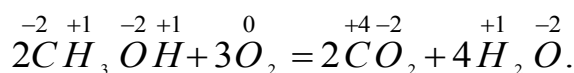
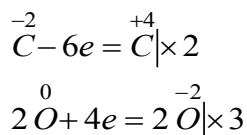
Більшість органічних речовин здатна до процесу горіння (крім таких, що мають в своєму складі багато атомів галогену). При горінні органічних речовин утворюється *вуглекислий газ і вода*. Якщо до складу органічних речовин входять нітроген, хлор, сульфур, то утворюються молекули N_2 (або NO , NO_2), HCl , 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. Розглянемо приклад реакції горіння метанолу CH_3OH :

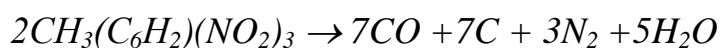


Розрахуємо ступені окиснення: $\overset{-2}{C} \overset{+1}{H}_3 \overset{-2}{O} \overset{+1}{H} + \overset{0}{O}_2 \rightarrow \overset{+4}{C} \overset{-2}{O}_2 + \overset{+1}{H}_2 \overset{-2}{O}$

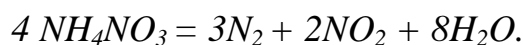
Ступені окиснення змінюють карбон та кисень:



Деякі речовини або їх суміші здатні горіти за відсутності кисню повітря. Такі реакції інколи відбуваються дуже швидко у вигляді вибуху. Так, *тринітро-толуол* може детанувати за такої реакції:



До детонації здатні і деякі неорганічні речовини, наприклад, нітрат амонію (аміачна селітра):



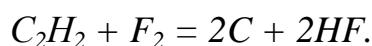
Пожежна небезпечність окисників та відновників

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 *пожежнонебезпечними*.

Можливість самозаймання залежить більшою мірою від властивостей речовин – окисників. Розглянемо особливості взаємодії найбільш характерних окисників.

Газоподібні окисники

До найбільш поширених газів-окисників відносяться гази шостої і сьомої 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:



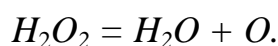
При взаємодії з хлором можуть самозайматися лужні метали, порошки металів середньої активності і навіть мідь у вигляді мідної фольги:



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 (HClO₄)*. При контакті з азотною кислотою самозаймаються рослинні продукти (соллома, 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

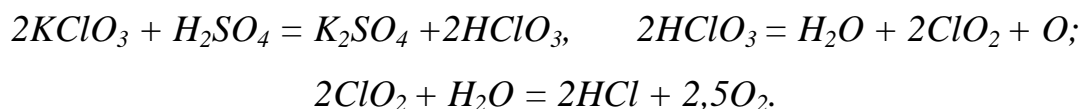
До твердих окисників відносяться: *оксиди металів з високим ступенем окиснення (CrO₃, Mn₂O₇, PbO₂), солі кисневмісних кислот, в яких елемент, що входить до складу аніона, знаходиться у високому ступені окиснення (K₂Cr₂O₇, KMnO₄, NH₄NO₃, (NH₄)₂S₂O₈), пероксиди і супероксиди лужних та лужно-земельних металів Na₂O₂, KO₂*.

Наприклад, при контакті перманганату калію з багатоатомними спиртами (етиленгліколь, гліцерин) через декілька секунд відбувається самозаймання:

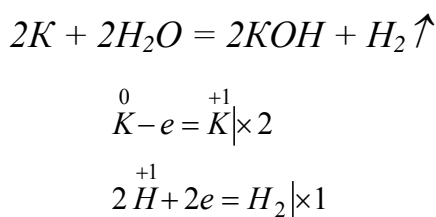


Суміші перманганату калію з твердими горючими речовинами надто небезпечні. Вони самозаймаються від дії концентрованих сірчаної і азотної кислот, а також від тертя і удару. Сильним окисником є також хромовий ангідрид (оксид хрому +6). При попаданні на хромовий ангідрид самозаймається багато органічних 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.

Контрольні запитання:

1. Дайте визначення поняття «окисно-відновні реакції».
2. Назвіть основні типи окисно-відновних реакцій. Визначте тип окисно-відновної реакції: $2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$
3. Що таке ступінь окиснення? Який із перерахованих елементів може проявляти тільки додатній ступінь окиснення?

Фосфор, Сульфур, Магній, Нітроген, Арсен.

4. Дайте визначення поняття «окисник». Назвіть приклади сполук, які в окисно-відновних реакціях є окисниками.
5. Дайте визначення поняття «відновник». Назвіть приклади сполук, які в окисно-відновних реакціях є відновниками.
6. Серед наведених кислот виберіть окисника: HNO_3 , HCl , H_2SO_3 , H_2CO_3 , H_2S
7. Реакція горіння є окисно-відновним процесом. За яких умов речовини-відновники можуть окислюватися так, щоб виникав процес горіння?
8. Опишіть особливості процесу горіння органічних сполук. Вкажіть типові продукти такого процесу.
9. Який процес називається самозайманням? Поясніть його розуміння на прикладах.
10. Можливість самозаймання залежить більшою мірою від властивостей речовин – окисників. Наведіть приклади твердих, рідких та газоподібних окисників.

Тестові завдання:

1. Серед наведених кислот виберіть окисника
 - A. H_2CO_3
 - B. HCl
 - C. H_2SO_3
 - D. HNO_3
 - E. H_2S
2. Яка речовина може проявляти в окисно-відновних реакціях як окисні так і відновні властивості?
 - A. CrO_3
 - B. SO_3
 - C. CO_2
 - D. PbO_2
 - E. SO_2
3. В якому випадку відбувається процес окиснення?

- A. $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2$
- B. $2\text{ClO}^- \rightarrow \text{Cl}_2$
- C. $\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{ClO}^-$
- D. $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}^-$
- E. $\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Cl}_2$

4. Яка з наведених сполук в окисно - відновних процесах виявляє тільки окисні властивості?

- A. Na_2SO_3
- B. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- C. HCl
- D. FeSO_4
- E. KI

5. Окисно-відновні реакції широко використовуються в промисловості. Яка з перелічених реакцій є окисно-відновною?

- A. $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- B. $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- C. $\text{NH}_4\text{OH} + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$
- D. $\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu}$
- E. $\text{KBr} + \text{AgNO}_3 = \text{AgBr} + \text{KNO}_3$

6. Вкажіть сполуку Мангану яка проявляє і окисні і відновні властивості.

- A. MnSO_4
- B. Mn_2O_7
- C. Mn
- D. KMnO_4
- E. MnO_2

7. Вкажіть, у якого галогену окисні властивості найбільш виражені:

- A. F_2
- B. I_2
- C. Br_2
- D. Cl_2

- E.* Cl₂ та Br₂.
8. Ферум в ступені окиснення +6 є тільки окисником, оскільки:
- A.* є d-елементом
 - B.* має на зовнішньому електронному рівні 5 електронів
 - C.* знаходиться у VIIIВ групі
 - D.* має найвищий ступінь окиснення
 - E.* знаходиться у четвертому періоді
9. Сульфур у ступені окиснення +4, може бути:
- A.* окисником лише з сильними відновниками
 - B.* лише окисником
 - C.* лише відновником
 - D.* не вступає в окисно-відновні реакції
 - E.* окисником і відновником
10. Одним з видів окисно-відновних реакцій є реакції диспропорціонування. Яка з наведених реакцій є реакцією диспропорціонування?
- A.* I₂O₅ + H₂O = 2HIO₃
 - B.* Cl₂O + H₂O = 2HClO
 - C.* Cl₂O₇ + H₂O = 2HClO₄
 - D.* ClO₂ + H₂O = HClO₂ + HClO₃
 - E.* Br₂O + H₂O = 2HBrO
11. Який процес відбувається за наведеною схемою: Mn⁰ → Mn²⁺?
- A.* відновлення
 - B.* окиснення
 - C.* окиснення-відновлення
 - D.* зниження ступеня окиснення
 - E.* нейтралізація
12. Яка речовина може проявляти в окисно-відновних реакціях роль окисника і відновника?
- A.* H₂O₂
 - B.* SO₃

C. PbO₂

D. CrO₃

E. Mn₂O₇

4.2. ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ.

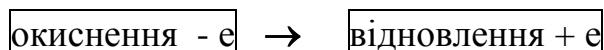
ХІМІЧНІ ДЖЕРЕЛА СТРУМУ. ЕЛЕКТРОЛІЗ

Теоретичні питання:

Електродні потенціали та ЕРС. Рівняння Нернста. Термодинаміка гальванічного елемента. Напрямок протікання окисно-відновних реакцій. Хімічні джерела струму: гальванічний елемент, акумулятор, паливний елемент та їх застосування. Електроліз. Електродні процеси під час електролізу. Закони Фарадея. Практичне застосування електролізу.

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. 4.1.).

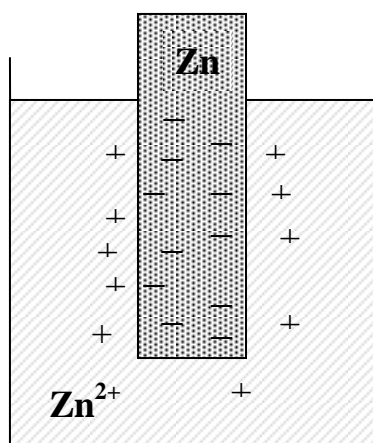


Рис. 4.1. Рівновага між металом

та розчином солі цього металу.

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 металеві 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 осідають 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***:

$$\varphi_{Me} = \varphi_{Me}^o + \frac{RT}{nF} \ln C_{Me^{n+}},$$

де φ^o – 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 активності металів або ряд напруги* (табл. 4.1).

Нагадаємо, на які питання можна відповісти, за допомогою ряду напругі:

- в ряду напругі метали розташовані в послідовності зменшення їх активності;
- більш активний метал витісняє менш активний метал з його солі;

– метали, що стоять в ряду напругі перед Гідрогену, витісняють його з розчинів кислот (виключення пов'язані з явищем пасивування).

Таблиця 4.1.

Ряд стандартних електродних потенціалів металів

Реакція окиснення	Величина потенціалу, В	Особливості реакційної здатності
Ag $-1 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ag}^+$ Hg $-2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+}$ Cu $-2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+}$	+0,80 +0,79 +0,34	Не реагують з кислотами, що не мають властивостей окисників (HCl, H ₂ SO _{4(розв)})
H ₂ $-2 \bar{e} \rightleftharpoons 2\text{H}^+$	0,00	
Pb $-2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+}$ Sn $-2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$ Ni $-2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+}$ Co $-2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+}$ Cd $-2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+}$ Fe $-3 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ Zn $-2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+}$ Al $-3 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+}$ Mg $-2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+}$	-0,13 -0,14 -0,25 -0,28 -0,40 -0,41 -0,76 -1,67 -2,38	Розчиняються в кислотах, які не мають властивостей окисників (HCl, H ₂ SO _{4(розв)}) з виділенням водню H _{2(г)}
Na $-1 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Na}^+$ Ca $-2 \bar{e} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}$ K $-1 \bar{e} \rightleftharpoons \text{K}^+$	-2,71 -2,76 -2,92	Бурхливо реагують з водою та кислотами

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 фізичний зміст 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 елект-

роди 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.

$$EPC = \varphi_K - \varphi_A$$

Розглянемо мідно-цинковий гальванічний елемент (Рис. 4.2.).

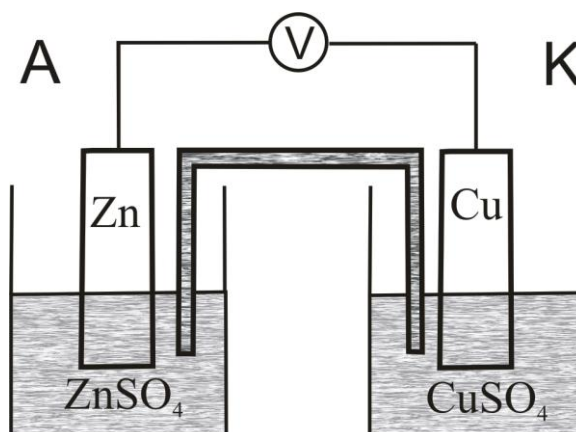


Рис. 4.2. Мідно-цинковий гальванічний елемент

Схему такого елемента записують таким чином:



Правила запису електрохімічних кіл 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'єднає 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).

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

$$\varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}} = \varphi_{\text{Cu}/\text{Cu}^{2+}}^0 = 0.34\text{В},$$

$$\varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}} = \varphi_{\text{Zn}/\text{Zn}^{2+}}^0 = -0.76\text{В}.$$

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

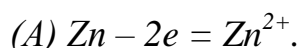
$$E = \varphi_{\text{катода}} - \varphi_{\text{анода}} = 0.34 - (-0.760) = 1.10\text{ В}.$$

У випадку, якщо зовнішнє електричне коло розімкнене, на кожному електроді встановиться електрохімічна рівновага між металічною пластинкою та іонами металу в розчині:

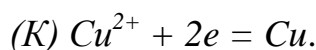


Після замкнення електричного кола електрони з цинкового електрода почнуть рухатися до мідного електрода. При цьому потенціал анода (Zn) стане менш негативним, а потенціал катода менш позитивним. Завдяки цьому порушиться стан хімічної рівноваги, що виникла при розімкненому зовнішньому електричному колі. Згідно з принципом Ле-Шательє, система спробує встано-

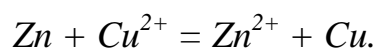
вити порушене становище рівноваги. Тобто на аноді позитивно заряджені іони Zn^{2+} почнуть переходити з поверхні пластинки до розчину:



Завдяки цьому процесу потенціал анода буде ставати більш негативним. На катоді іони 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.

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:

$$\ln K = (nF/RT) E^0.$$

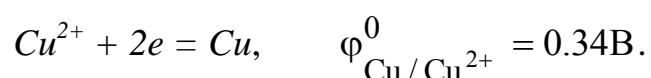
Це рівняння встановлює безпосередній зв'язок між константою рівноваги реакції, що відбувається в гальванічному елементі під час його роботи, та стандартною ЕРС цього елемента.

Постає питання, в якому напрямку протікає така реакція?

Розглянемо, як і раніше, процес роботи мідно-цинкового гальванічного елемента. В ньому може відбуватися реакція: $Zn + Cu^{2+} = Zn^{2+} + Cu$

або зворотна реакція: $Zn^{2+} + Cu = Zn + Cu^{2+}$.

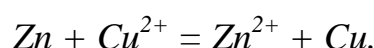
Для встановлення напрямку протікання реакції напишемо з довідника напівреакції та значення відповідних стандартних електродних потенціалів:



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: $Zn - 2e = Zn^{2+}$.

На мідному електроді ці електрони будуть витрачатися на процес відновлення іонів міді: $Cu^{2+} + 2e = Cu$.

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 висо-

ким 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.

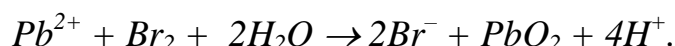
Приклад

В якому напрямку буде відбуватися реакція?

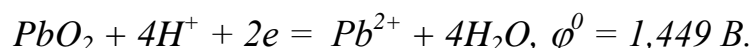
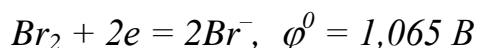


Розв'язання

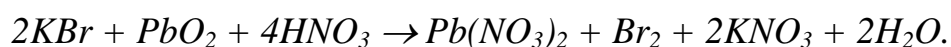
По-перше, запишемо реакцію в іонному вигляді:



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:

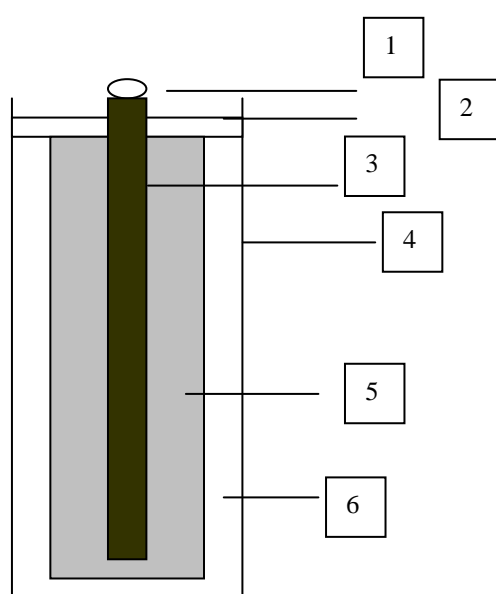


Хімічні джерела струму – гальванічний елемент, акумулятор, паливний елемент та їх застосування

Хімічні джерела струму – це пристрої, в яких енергія окисно-відновних реакцій перетворюється безпосередньо на електричну. Основа хімічних джерел струму – **електроди**, які знаходяться в контакті з розчином чи розплавом електроліту. Дія хімічних джерел струму заснована на просторовому розподілі окисних та відновних процесів.

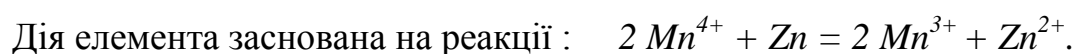
На **аноді** відбувається процес окиснення, на **катоді** – відновлення. В хімічних джерелах струму анод є негативним, а катод – позитивним полюсом електрохімічної системи.

Розрізняють три основних типи хімічних джерел струму: **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.



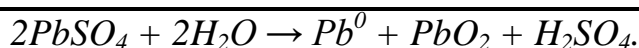
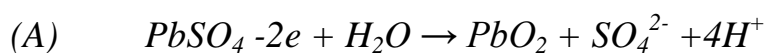
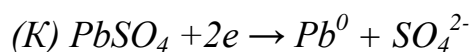
Найбільше практичне застосування знайшли сухі гальванічні елементи. Типовим прикладом таких елементів є **манганово-цинковий** елемент типу склянки (рис.4.3.).

Рис. 4.3. Манганово-цинковий гальванічний елемент типу склянки:
1 – контакт; 2 – ізоляція, 3 – вугільний стержень, 4 – цинковий стаканчик,
5 – паста NH_4Cl , 6 – пакет MnO_2

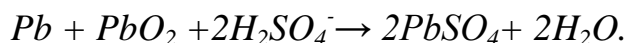


Під час роботи цього елемента не виділяється ніяких газів чи рідин, елемент має невелику масу та зручний в користуванні. Гальванічні елементи знайшли широке застосування у різних електричних пристроях – портативних радіоприймачах, магнітофонах, калькуляторах, ліхтариках та ін. Вони використовуються в засобах мобільного зв'язку, в тому числі у пожежному зв'язку, в автономних пожежних сповіщувачах.

З акумуляторів частіше використовуються *свинцеві* (кислотні), *кадмій-ніколеві* та *залізо-ніколеві* (лужні) акумулятори. Під час заряду кислотних акумуляторів відбуваються такі процеси:



Під час розряду йдуть зворотні процеси:



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, 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. 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. 4.4. Він

складається з дрібнопористих вугільних чи нікелевих 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).

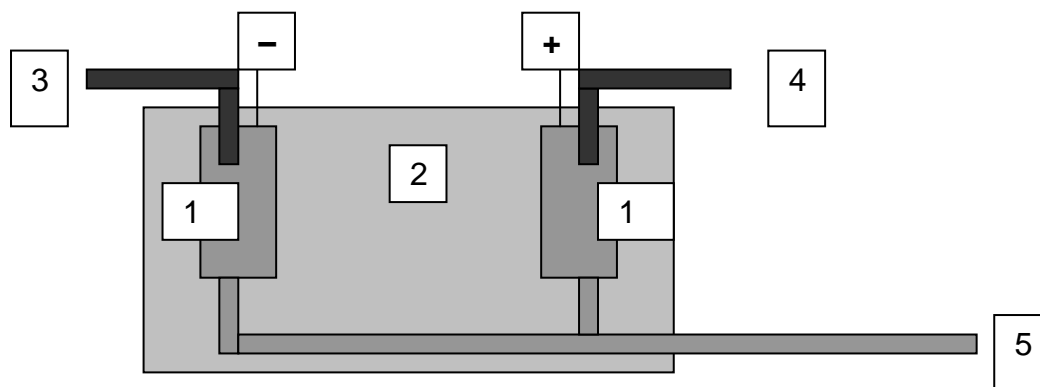
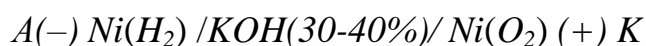
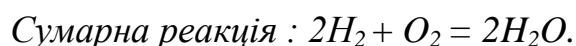
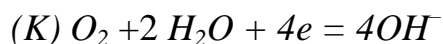
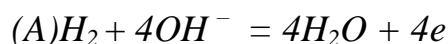


Рис. 4.4. Принципова схема воднево–кисневого паливного елемента.

Воднево–кисневий паливний елемент записується таким чином:



Під час його роботи відбуваються такі процеси:

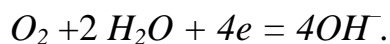


Основна перевага паливних елементів над іншими хімічними джерелами струму – це високий коефіцієнт корисної дії (в деяких випадках більше 90 %). Але паливні елементи достатньо складні в експлуатації, тому вони використовуються в основному в космічних дослідженнях.

В пожежній справі використовуються *газоаналізатори*, побудовані на електрохімічних підставах. Розрізняють газоаналізатори гальванічного, деполіаризаційного 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 ви-

кликає 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 *деполяризаційного 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 сульфур (IV) оксиду методом кулонометричного титрування.

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. Сукупність таких процесів називають *електролізом*.

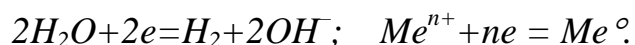
Електроліз – це сукупність процесів, що відбуваються на електродах при протіканні постійного електричного струму через розчин або розплав електроліту.

Анод, як і у випадку гальванічного елемента, це електрод, на якому відбувається процес окиснення. При електролізі він має позитивний знак.

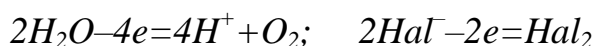
Катод – електрод, на якому відбувається відновний процес, має негативний знак. Знаки катоду та аноду для процесів електролізу зворотні, у порівнянні зі знаками електродів в хімічних джерелах струму. Це пояснюється тим, що при електролізі на електродах, з точки зору енергетики, йдуть протилежні, у порівнянні з хімічними джерелами, процеси – в першому випадку процеси примусові, в другому – самочинні.

На катоді відбуваються процеси, які характеризуються найбільш позитивним потенціалом. **На аноді** 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.

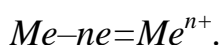
Катодні процеси. Послідовність розрядження іонів залежить від значень електродних потенціалів відповідних процесів. Чим менша величина електродного потенціалу, тим складніше йде процес. На катоді, в першу чергу, відновлюються катіони неактивних металів (тих, що в ряду стандартних електродних потенціалів 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 ін.) 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 безоксигеновмісних кислот (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-}). Якщо в розчині є тільки іони кисневмісних кислот (і F^-) то окиснюються молекули води.

Закони Фарадея

Кількісні закони електролізу були сформульовані у тридцятих роках ХІХ 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 ($I = const$)

$$Q = I \cdot t. \quad m = k \cdot I \cdot t,$$

де t – час (с)

Другий закон Фарадея:

Однакові кількості електрики, що проходять крізь розчини різних електролітів, 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 електроліт 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 окисну та відновну 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 будь-якого 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:



Практичне застосування електролізу

Процес електролізу знайшов широке застосування у промисловості. За допомогою електролізу одержують багато речовин : лужні та лужноземельні метали, алюміній, флуор, хлор, кисень, луги, органічні речовини та ін.

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 лужноземельних 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.

Контрольні запитання:

1. Дайте визначення електродного потенціалу металу. Від яких факторів залежить електродного потенціалу. Яке рівняння описує цю залежність.
2. Поясніть, що являє собою ряд стандартних електродних потенціалів металів. Як користуючись рядом напруги металів можна спрогнозувати їх активність та здатність до заміщення катіонів гідрогену?
3. Як ви розумієте поняття “гальванічний елемент”. Укажіть, який електрод називають катодом, а який анодом в гальванічних елементах.
4. Що таке ЕРС гальванічного елемента?
5. В якому напрямку можливий самочинний перебіг окисно-відновної реакції в гальванічному елементі.
6. Що таке хімічні джерела струму? Дайте назви таких пристроїв. Укажіть, який електрод називають катодом, а який анодом в хімічних джерелах струму.
7. В пожежній справі використовуються газоаналізатори. Поясніть основний механізм роботи газоаналізаторів різних типів (гальванічного, де поляризаційного, кулонометричного).
8. Дайте назву процесу, при якому електрична енергія перетворюється на хімічну. В яких пристосуваннях це відбувається. Укажіть, який електрод називають катодом, а який анодом в електролізерах.
9. Сформулюйте I та II закони Фарадея. Укажіть значення сталої Фарадея.
10. Наведіть приклади практичного застосування процесу електролізу в промисловості. Чим обумовлені підвищені вимоги до протипожежного стану таких виробництв?

Тестові завдання:

1. Окисно-відновний процес, який відбувається під дією сталого електричного струму в розчині чи в розплаві електроліту, називається:

- A. корозія
- B. електролітична дисоціація
- C. гідроліз
- D. електроліз
- E. диспропорціонування

2. Яке рівняння описує залежність електродного потенціалу від природи металу, температури та концентрації іонів металу в розчині

- A. Клапейрона-Менделєєва
- B. Шредінгера
- C. Вант-Гоффа
- D. Нернста
- E. Арреніуса

3. Згідно I закону Фарадея, маса речовини, що виділяється на електроді під час електролізу, пропорціональна:

- A. кількості електрики
- B. числу Фарадея
- C. електрохімічному еквіваленту
- D. електродному потенціалу
- E. потенціалу окисника

4. Кількість електрики, що проходить крізь електроліт з виділенням одного еквіваленту речовини називають “фарадесм” і позначають літерою F . Яке значення вона має?

- A. 96,500
- B. 0,0965
- C. 965000
- D. 9650
- E. 96500

5. Пристрій, в якому хімічна енергія окисно - відновної реакції перетворю-

ється в енергію електричну, називається:

- A. гальванічний елемент
 - B. потенціометр
 - C. електрод
 - D. рН-метр
 - E. амперметр
6. Який процес відбувається на катоді у гальванічному елементі?
- A. електролітична дисоціація
 - B. відновлення
 - C. окиснення
 - D. диспропорціонування
 - E. гідроліз
7. Який процес відбувається на аноді у гальванічному елементі?
- A. електролітична дисоціація
 - B. відновлення
 - C. окиснення
 - D. диспропорціонування
 - E. гідроліз
8. У гальванічному елементі катодом є метал, у якого електродний потенціал...
- A. більш негативний
 - B. завжди негативний
 - C. більш позитивний
 - D. завжди позитивний
 - E. дорівнює нулю
9. У гальванічному елементі анодом є метал, у якого електродний потенціал...
- A. дорівнює нулю
 - B. більш негативний
 - C. завжди негативний

- D.* більш позитивний
- E.* завжди позитивний

10. Електроліз якого водного розчину призводить до розкладу води з виділенням H_2 на катоді O_2 на аноді:

- A.* Na_2SO_4
- B.* $NaCl$
- C.* $CuSO_4$
- D.* $Fe(NO_3)_2$
- E.* KI

11. При електролізі водного розчину натрій сульфату (Na_2SO_4) на катоді виділиться...

- A.* Na
- B.* H_2SO_4
- C.* $NaOH$
- D.* O_2
- E.* H_2 і $NaOH$

12. Який метал утворить гальванічний елемент з максимальною ЕРС у парі з плюмбумом (Pb):

- A.* Mg
- B.* Mn
- C.* Zn
- D.* Fe
- E.* Cu

4.3. КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ

Теоретичні питання:

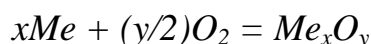
Основні поняття. Основні типи корозії. Хімічна корозія. Вплив високих температур на корозію металів та стійкість металевих конструкцій. Захисні властивості поверхневих плівок. Електрохімічна корозія. Методи захисту від корозії. Вплив факторів, що виникають при пожежі, на корозію.

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 млрд. 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. 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.

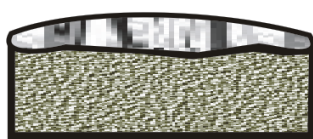
За умовами протікання розрізняють такі типи корозії:

- атмосферний;
- морський;
- ґрунтовий;
- високотемпературний.

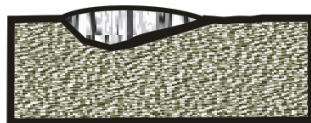
За характером корозійних пошкоджень розрізняють такі типи корозії:

- суцільний;
- місцевий.

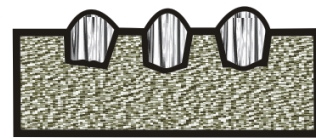
Суцільна корозія охоплює всю поверхню металу. Місцева характеризується локальними пошкодженнями у вигляді плям, цяток, виразок або виникає на межі кристалів (міжкристалічна) (Рис. 4.5.).



рівномірна



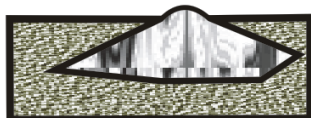
плямами



точкова



пітінгова



підповерхнева



міжкристалітна

Рис. 4.5. Типи корозійних руйнувань.

Хімічна корозія. Вплив високих температур на корозію металів та стійкість металевих конструкцій. Захисні властивості поверхневих плівок

Хімічна корозія це 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 (рис. 4.6.).

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 оксигену, 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 утворюється цей оксид, знаходиться в межах $1 < 2,5$

$$1 < V_{\text{окс}}/n V_{\text{Ме}} < 2,5$$

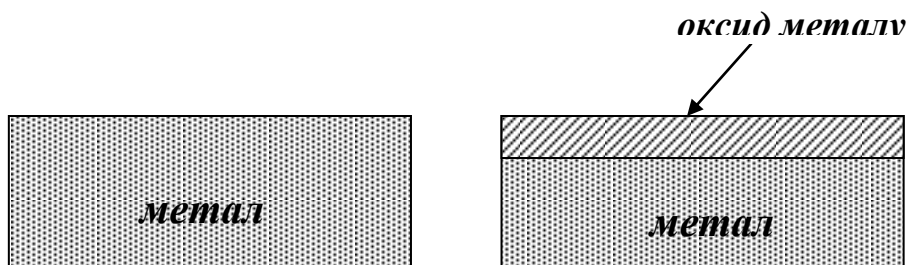


Рис. 4.6.

Приклад

Чи володіє захисними властивостями оксидна плівка на поверхні металічного натрію?

Розв'язання

1. На поверхні металу відбувається реакція: $2Na + 0,5O_2 = Na_2O$.

2. Розрахуємо об'єми 1 моля оксиду натрію та двох молей натрію:

$$V_{\text{окс}} = m_{\text{окс}}/\rho_{\text{окс}} = (23 \cdot 2 + 16)/2.27 = 27.3 \text{ см}^3$$

$$V_{\text{Na}} = m_{\text{Na}}/\rho_{\text{Na}} = 23 \cdot 2/0.97 = 49.4 \text{ см}^3.$$

3. Розрахуємо критерій Пілліга – Бедвордса:

$$V_{\text{окс}}/n V_{\text{Na}} = 27.3/49.4 = 0.55.$$

$V_{\text{окс}}/n V_{\text{Na}} < 1$, тобто плівка на поверхні металічного натрію не суцільна, вона не володіє захисними властивостями.

Розрахунки та досвід показують, що більшість металів (крім лужних та лужноземельних) 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.

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 – воно кородує за електрохімічним механізмом, при якому утворюються інші за складом плівки.

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.4.7.).

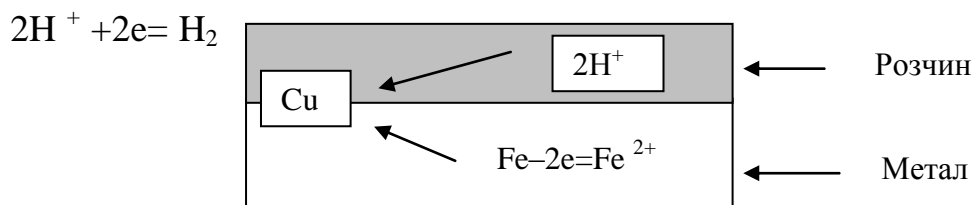
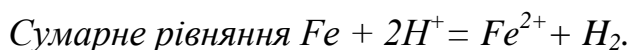
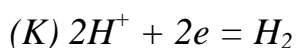
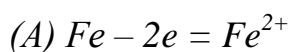


Рис. 4.7. Корозія заліза з вкрапленнями міді в розчині HCl

Гальванічний елемент, що утворився, можна, зобразити схемою:

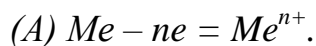


Анодом буде більш активний метал залізо, катодом – менш активний метал – мідь. Запишемо катодний, анодний процеси та сумарну реакцію:

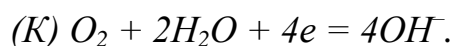
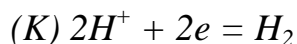


Умови виникнення електрохімічної неоднорідності виконуються для більшості металів і сплавів. Так, наприклад, сталі (сплави заліза та вуглецю) складаються з декількох фаз. Однією з фаз буває карбід заліза. Залізо та карбід заліза мають різні електрохімічні властивості, тобто при контакті з електропровідним 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):



Приклад

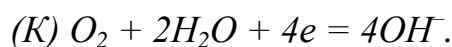
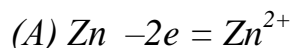
Записати схему гальванопари Zn–Fe у вологому середовищі, а також катодний та анодний процеси.

Розв'язання

Стандартні потенціали цинку та заліза дорівнюють:

$$\varphi(Zn/Zn^{2+}) = -0,76 \text{ В та } \varphi(Fe/Fe^{2+}) = -0,44 \text{ В.}$$

Цинк (більш активний метал) буде анодом, а залізо – катодом.



Як можна побачити з наведеного прикладу, при контакті заліза та цинку і в наявності окислювача буде цинк, а залізо буде зберігатися недоторканим.

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 Змістувати 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-

ся *активацією*. Активацію можуть викликати відновники (Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$) 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, нітроти, 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 леткий 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 катода (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.

Вплив факторів, що виникають під час пожежі, на корозію

Під час пожежі завдяки суттєвому нагріванню металоконструкцій, 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 розрізнити поняття жаростійкість та жароміцність.

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 конструкцій завдяки погіршенню їх механічних властивостей, а не корозії металу.

Після гасіння пожежі металеві конструкції, 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 пожежегасіння: 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 порошоків і хімічних пін. Особливо підвищується швидкість корозії, якщо до води потрапляють кислоти. Хлороводнева кислота, наприклад, утворюється при горінні деяких пластмас та термічного розкладання фреонів.

Можливість суттєвого корозійного впливу на пожежну техніку та обладнання треба мати на увазі при роботі з різними хімічними засобами пожежегасіння. Для зменшення корозійного впливу цих засобів на пожежну техніку та обладнання треба виконувати інструкції до її експлуатації.

Контрольні запитання:

1. Дайте визначення процесу корозії. Поясніть причини корозії металевих виробів.
2. Наведіть та надайте характеристику відомим спробам класифікації корозії металів.
3. Поясніть особливості хімічної корозії. Яку роль в цьому процесі виконує оксидна плівка, що утворюється на поверхні металу.
4. Поясніть вплив температури на процес хімічної корозії. Дайте визначення поняття жаростійкість та жароміцність металів.
5. Назвіть основні умови виникнення електрохімічної корозії. Дайте характеристику цьому процесу.
6. Поясніть структуру та основний механізм дії гальванічного елемента.
7. Назвіть найважливіші засоби захисту металів від корозії.
8. Які речовини називають інгібіторами корозії. Наведіть приклади таких речовин.
9. Наведіть приклад протекторного захисту металів від корозії.
10. Вкажіть фактори, які впливають на швидкість хімічної корозії.

Тестові завдання:

1. Вкажіть вірне ствердження
 - A. корозія – це руйнування неметалів внаслідок їх термодинамічної нестійкості по відношенню до кисню і вологи повітря
 - B. корозія – це руйнування металів внаслідок їх термодинамічної нестійкості по відношенню до кисню і вологи повітря
 - C. корозія – це руйнування неметалів внаслідок їх термодинамічної стійкості по відношенню до кисню і вологи повітря
 - D. корозія – це руйнування металів внаслідок їх термодинамічної нестійкості по відношенню до інертних газів
 - E. корозія – це руйнування неметалів внаслідок їх термодинамічної нестійкості по відношенню до інертних газів
2. Одна з класифікацій типів корозії є за умовами протікання цього процесу. Вкажіть тип корозії, який відповідає іншій класифікації
 - A. високотемпературний
 - B. морський
 - C. місцевий
 - D. атмосферний
 - E. ґрунтовий
3. Одна з класифікацій типів корозії є за механізмом цього процесу. Вкажіть тип корозії, який відповідає іншій класифікації
 - A. електричний
 - B. морський
 - C. хімічний
 - D. електрохімічний
 - E. біологічний
4. Термін “ржавіння” застосовують, якщо корозії піддається виріб з речовини, до складу якої входить елемент:
 - A. магній
 - B. ферум

- C.* цинк
 - D.* кальцій
 - E.* купрум
5. За допомогою якого критерію оцінюють суцільність плівки
- A.* Фарадея
 - B.* Гесса
 - C.* Арреніуса
 - D.* Пілліга – Бедвордса
 - E.* Менделєєва
6. Плівка на поверхні металу володіє захисними властивостями, якщо відношення молярного об'єму оксиду до об'єму металу знаходиться в межах:
- A.* від 0,1 до 0,5
 - B.* від 0,5 до 1
 - C.* від 1 до 2,5
 - D.* від 2,5 до 5
 - E.* більше 5
7. Дайте визначення поняттю “жаростійкість”
- A.* це здатність металу чинити опір корозії під дією підвищеного тиску
 - B.* це здатність металу чинити опір корозії під дією підвищеної вологості
 - C.* це здатність металу чинити опір корозії під дією підвищених температур
 - D.* це здатність неметалу чинити опір корозії під дією підвищеного тиску
 - E.* це здатність неметалу чинити опір корозії під дією підвищених температур
8. Дайте визначення поняттю “жароміцність”
- A.* це здатність металу чинити опір корозії за високих температур
 - B.* це здатність неметалу чинити опір корозії за високих температур
 - C.* це здатність металу підтримувати свої механічні властивості за низьких температур
 - D.* це здатність металу підтримувати свої механічні властивості за високих температур

- E.* це здатність неметалу підтримувати свої механічні властивості за високих температур
9. Здатність металу до пасивації (утворення на поверхні металу плівки) залежить від властивостей металу. Вкажіть метал, який не має такої здатності
- A.* Cr
 - B.* Fe
 - C.* Ni
 - D.* Ti
 - E.* Al
10. Вкажіть назву речовин, які гальмують процес корозії.
- A.* ініціатори корозії
 - B.* інгібітори корозії
 - C.* інгредієнти корозії
 - D.* інкубатори корозії
 - E.* ілюстратори корозії
11. Для нормальної експлуатації металевих конструкцій обов'язково слід приймати засоби щодо їх захисту від корозії. Який метод не є захистом від корозії
- A.* створення штучних захисних плівок (анодування)
 - B.* створення механічних пошкоджень на поверхні металу
 - C.* використання корозійностійких сплавів
 - D.* зміна властивостей середовища (використання інгібіторів корозії)
 - E.* нанесення захисних покриттів (фарби, лаки, інші метали)
12. Вкажіть метал який не відноситься до корозійностійких:
- A.* Pt
 - B.* Cr
 - C.* Ti
 - D.* Fe
 - E.* Au

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

5.1. ХІМІЯ МЕТАЛІВ

Теоретичні питання:

Класифікація та номенклатура неорганічних сполук. Загальна характеристика металів. Методи одержання металів. Лужні та лужноземельні метали. Легкі конструкційні метали (*Be, Mg, Al, Ti*). Важкі конструкційні метали. Хімічні властивості заліза. Загальні властивості металів. Горіння металів.

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.

Назва **хімічного елемента** завжди пишеться з великої літери. Як основу для назв елементів та сполук застосовують, за новим ДСТУ, латинізовані назви хімічних елементів. 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**.

Оксиди – це бінарні сполуки елементів з Оксигеном, в яких він має ступінь окиснення «–2» і атоми Оксигену хімічно один з одним не зв'язані. За хімічними властивостями оксиди поділяють на **солетворні** та **несолетворні**.

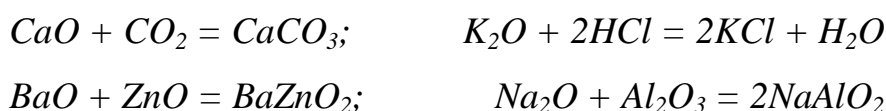
Несолетворні оксиди (CO, N₂O, NO та інші) не здатні реагувати за звичайних умов з основами, кислотами іншими оксидами з утворенням солей.

Назва оксидів складається з латинської назви елемента, який утворив оксид (у називному відмінку) та слова “оксид”. Якщо елемент утворює декілька оксидів, то ступінь окиснення елемента вказують у дужках римськими цифрами (метод Штока) або вказують кількість атомів Оксигену давньогрецькими чисельниками, які припадають на один атом іншого елемента (метод кількісних приставок):

CO – карбон (II) оксид або карбон оксид
CO₂ – карбон (IV) оксид або карбон діоксид
P₂O₅ – фосфор (V) оксид
Na₂O – натрій оксид
MgO – магній оксид
BaO – барій оксид
FeO – ферум (II) оксид
Fe₂O₃ – ферум (III) оксид

Солетворні оксиди поділяються на **основні, кислотні та амфотерні**.

Основні оксиди – це оксиди, яким відповідають їх гідрати – основи. До основних оксидів відносяться оксиди лужних, лужноземельних, а також інших металів у нижчих ступенях окиснення. Вони реагують з кислотними оксидами, кислотами та амфотерними основами і оксидами з утворенням солей:



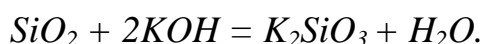
Оксиди лужних і лужноземельних металів утворюють з водою основи (луги):



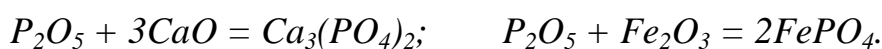
Кислотні оксиди – це оксиди, яким відповідають їх гідрати – кислоти. Більшість кислотних оксидів взаємодіють з водою з утворенням кислот:



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 Оксиген має ступінь окиснення – 1, то такі сполуки називаються **пероксидами**, а якщо –1/2, то – **супероксидами**. Найбільш відомий пероксид – пероксид гідрогену *H₂O₂*.

Основи – це електроліти, які дисоціюють у розчинах на гідроксид-іон та катіон металу або металоподібний катіон. Носієм основних властивостей є гідроксогрупа (*OH*). Основи також називають **гідроксидами**.

Назва основ складається з латинської назви металу, який утворив основу (у називному відмінку), та слова гідроксид. Назви основ за традиційною та систематичною номенклатурами співпадають.

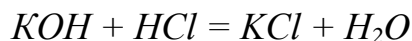
Якщо метал утворює декілька основ, то після назви металу в дужках римськими цифрами вказують його ступінь окиснення (метод Штока) або вказують кількість гідроксильних груп грецьким числівником:

Fe(OH)₂ – ферум (II) гідроксид або ферум дигідроксид

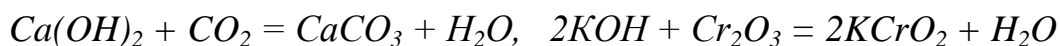
Fe(OH)₃ – ферум (III) гідроксид або ферум тригідроксид

NH₄OH – амоній гідроксид, (така назва збереглася), проте правильним є використання формули – NH₃·H₂O та назви: амоній гідрат.

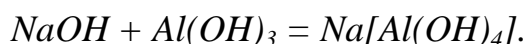
Основи реагують з кислотами, з утворенням солі та води. Такі реакції називаються **реакціями нейтралізації**:



Основи також реагують з кислотними та амфотерними оксидами:



Сильні основи (луги) реагують з амфотерними гідроксидами:



Кислоти – це електроліти, які дисоціюють у розчинах тільки на катіони гідрогену та на аніони кислотного залишку. Або це сполуки, які містять іони гідрогену, здатні заміщуватися на катіони металу (або металоподібну групу) з утворенням солей.

Для безоксигенвмісних кислот традиційна і систематична назви складаються з латинської назви кислотоутворюючого елемента із закінченням – еідна (-идна) та слова кислота:

- HF – фторидна (флуоридна) кислота
- HCl – хлоридна кислота
- H₂S – сульфідна кислота
- HCN – ціанідна кислота

Традиційна та систематична номенклатури для оксигенвмісних кислот не співпадають. Назви деяких кислот та відповідних аніонів за **традиційною номенклатурою** наведені в таблиці 5.1.

Традиційні назви таких кислот складаються з латинської назви кислотного залишку та слова кислота.

Якщо кислотоутворюючий елемент утворює дві оксигенвмісні кислоти і знаходиться у вищому ступені окиснення, то назва кислотного залишку закінчується на -атна; а якщо в елемента не вищий ступінь окиснення, то –ітна (-итна).

Таблиця 5.1.

Назви кислот та аніонів

№ п/п	Емпірична формула кислоти	Назва кислоти	Кислотний залишок	Назва аніону солей
4	HNO ₃	нітратна	NO ₃ ⁻	нітрат
5	HNO ₂	нітритна	NO ₂ ⁻	нітрит
6	H ₂ S	сульфідна	HS ⁻ S ²⁻	гідрогенсульфід сульфід
8	H ₂ SO ₃	сульфітна	HSO ₃ ⁻ SO ₃ ²⁻	гідрогенсульфіт сульфіт
7	H ₂ SO ₄	сульфатна	HSO ₄ ⁻ SO ₄ ²⁻	гідрогенсульфат сульфат
8	H ₂ SeO ₄	селенатна	SeO ₄ ²⁻	селенат
9	H ₂ SeO ₃	селенітна	SeO ₃ ²⁻	селеніт
10	H ₂ S ₂ O ₇	дисульфатна	S ₂ O ₇ ²⁻	дисульфат
12	H ₂ CrO ₄	хроматна	CrO ₄ ²⁻	хромат
13	H ₂ Cr ₂ O ₇	дихроматна	Cr ₂ O ₇ ²⁻	дихромат
14	HMnO ₄	перманганатна	MnO ₄ ⁻	перманганат
15	H ₃ PO ₄	ортофосфатна	H ₂ PO ₄ ⁻ HPO ₄ ²⁻ PO ₄ ³⁻	дигідрогенфосфат гідрогенфосфат фосфат
16	HPO ₃	метафосфатна	PO ₃ ⁻	метафосфат
17	H ₃ PO ₃ (H ₂ [PO ₃ H])	ортофосфітна	[PO ₃ H] ²⁻	гідрогенфосфіт
18	H ₃ AsO ₄	ортоарсенатна	AsO ₄ ³⁻	арсенат
19	H ₃ AsO ₃	ортоарсенітна	AsO ₃ ³⁻	арсеніт
20	HAsO ₂	метаарсенітна	AsO ₂ ⁻	метаарсеніт
21	H ₂ CO ₃	карбонатна	HCO ₃ ⁻ CO ₃ ²⁻	гідрогенкарбонат карбонат
22	H ₂ SiO ₃	силікатна	HSiO ₃ ⁻ SiO ₃ ²⁻	гідрогенсилікат силікат
23	HClO	гіпохлоритна	ClO ⁻	гіпохлорит
24	HClO ₂	хлоритна	ClO ₂ ⁻	хлорит
25	HClO ₃	хлоратна	ClO ₃ ⁻	хлорат
26	HClO ₄	перхлоратна	ClO ₄ ⁻	перхлорат
35	CH ₃ COOH	ацетатна	CH ₃ COO ⁻	ацетат

Якщо елемент утворює більш ніж дві кисневмісні кислоти, то для найменшого ступеня окиснення у назві ставиться префікс гіпо-, а для найвищого – пер-. Якщо одному ступеню окиснення елемента відповідають дві кислоти з різними основностями, то назва кислоти з вищою основністю має префікс орто-, а з нижчою – мета-.

Систематичні назви кисневмісних кислот складаються з переліку атомів, які входять до складу молекули, та їх кількості із зазначенням ступеня окиснення кислотоутворюючого елемента (у дужках римськими цифрами) або, не вка-

зуючи його ступінь окиснення, називають грецькими числівниками кількість кислотних атомів Гідрогену. Спочатку називають слово “гідроген” (для другого випадку і кількість кислотних атомів Гідрогену), далі кількість грецькими числівниками атомів Оксигену, потім слово “оксо-“ і лише потім латинську назву кислотоутворюючого елемента із закінченням -ат, а в дужках римськими цифрами його ступінь окиснення (в другому випадку не треба). Наприклад:

H_2CO_3 – гідроген тріоксокарбонат (IV) або дигідроген тріоксокарбонат

$H_4P_2O_7$ – гідроген гептаоксодифосфат (V) або тетрагідроген гептаоксодифосфат

H_2SO_4 – гідроген тетраоксосульфат (VI) або дигідроген тетраоксосульфат

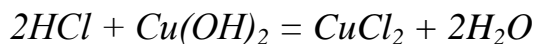
Інколи використовують *тривіальні* (неноменклатурні) *назви* кислот.

H_2SO_4 – сірчана кислота

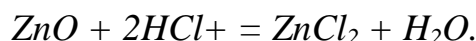
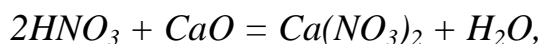
HNO_3 – азотна кислота

HCl – соляна кислота

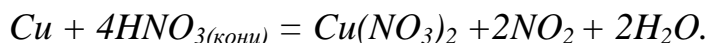
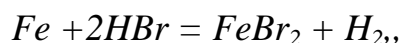
Носієм кислотних властивостей є іон гідрогену H^+ . Хімічною протилежністю кислот є основи, з якими вони реагують, утворюючи сіль і воду:



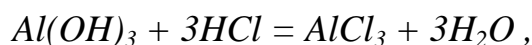
Кислоти взаємодіють з основними та амфотерними оксидами:



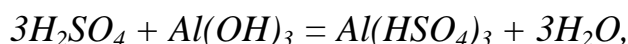
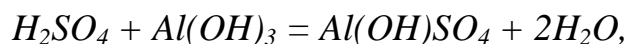
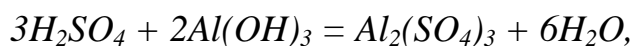
Характерною особливістю кислот є здатність їх реагувати з металами:



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:



Соли – це продукти повного або часткового заміщення водню кислоти металом, або продукти обміну гідроксигрупи гідроксидів металів на кислотні залишки кислот. Соли бувають *середні, кислі* та *основні*. Кислі соли мають у складі атоми водню, а основні – гідроксигрупи ($KHCO_3$, $Al(OH)_2Cl$). Соли утворюються за реакцією кислот і основ. В залежності від співвідношення реагентів можуть, утворюватися усі три різновиди солей:



під час реакцій утворюються алюміній сульфат, алюміній гідроксид сульфат та алюміній водень сульфат відповідно.

Традиційні назви *середніх солей* будують із латинської назви катіона у називному відмінку (коли катіон може мати різну валентність, то її вказують у дужках римськими цифрами після назви катіона) та назви кислотного залишку. Усі префікси та суфікси, які були у відповідній кислоті, зберігаються:

$KClO$ – калій гіпохлорит

$KClO_2$ – калій хлорит

$KClO_3$ – калій хлорат

$KClO_4$ – калій перхлорат

Na_3PO_4 – натрій ортофосфат

$NaPO_3$ – натрій метафосфат

$Na_2SO_3 \cdot S$ – натрій тіосульфат

$Na_2S_2O_6 \cdot O_2$ – натрій пероксодисульфат

$CrSO_4$ – хром (II) сульфат

$Cr_2(SO_4)_3$ – хром (III) сульфат

$CuCl_2$ – купрум (II) хлорид

$(NH_4)_2S_2$ – амоній дисульфід

Назви *кислих солей* утворюють з латинської назви катіона (якщо необхідно, вказують його ступінь окиснення), слова “гідроген” (якщо атомів Гідрогену кілька, то їх кількість вказують грецьким числівником) та назви кислотного залишку (таким же чином, як і для середніх солей):

Na_2HPO_4 – натрій гідроген фосфат

NaH_2PO_4 – натрій дигідроген фосфат

$Ca(H_2PO_4)_2$ – кальцій дигідроген фосфат

CuHPO_4 – купрум (II) гідроген ортофосфат
 KHCO_3 – калій гідроген карбонат

Назви **основних та оксосолей** починають з латинської назви катіона у називному відмінку (якщо необхідно вказують його ступінь окиснення римськими цифрами в дужках), потім для основних солей слова “гідроксид” (якщо гідроксогруп декілька, то вказують грецьким числівником їх кількість), а для оксосолей – слова “оксид” (якщо атомів Оксигену декілька, то з відповідним префіксом грецького числівника), що можна писати і в кінці назви та назви кислотного залишку (таким же чином, як і для середніх солей):

AlOHCl_2 – алюміній гідроксид хлорид
 $\text{Al(OH)}_2\text{Cl}$ – алюміній дигідроксид хлорид
 CuOHCl – купрум (II) гідроксид хлорид
 $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$ – купрум (II) гідроксид карбонат
 BiONO_3 – бісмут (III) оксид нітрат

Систематичні назви солей складаються з латинської назви катіона (або їх переліку в алфавітному порядку із зазначенням ступеня окиснення) і систематичної назви кислотного залишку:

Na_2SO_4 – натрій тетраоксосульфат (VI)
 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ – калій пентаоксодисульфат (IV)
 MgNH_4PO_4 – амоній магній тетраоксофосфат (V)

Крім основних чотирьох класів неорганічних сполук, відомо ще декілька класів сполук, які будуть розглянуті далі.

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 значення *енергії іонізації*. Також металічні властивості можна кількісно характеризувати *електронегативністю*. Метали мають електронегативність менше 2,0, неметали – 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 найбільшою мірою металічні властивості проявляє Францій (Fr).

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 (Hg), тверді речовини. Температури плавлення деяких металів дуже високі (найбільш тугоплавким металом є вольфрам ($t_{пл}=3410\text{ }^{\circ}\text{C}$)). 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 сублімації 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/м^3) і *важкі* (густина більше ніж 5000 кг/м^3).

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*).

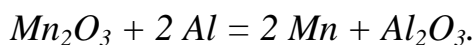
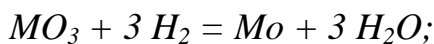
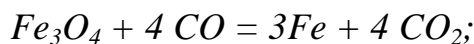
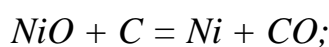
Методи одержання металів

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 (Fe_2O_3 , Al_2O_3), сульфідні (FeS_2 , MoS_2), хлоридні (NaCl , MgCl_2), карбонатні (CaCO_3 , FeCO_3).

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.

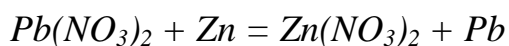
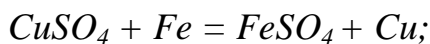
В залежності від умов, в яких проводять процес відновлення, розрізняють *пірометалургійний* і *гідрометалургійний* методи.

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), карбон (II) оксид, водень, активні метали (Al, Mg, лужні метали). Процес одержання металів за допомогою активних металів називають металотермією (найбільш розповсюджена *алюмінотермія*). Приклади пірометалургійних процесів:

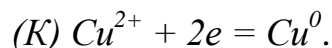


Деякі метали одержують електролізом розчинів чи розплавів. У випадку застосування електролізу розплавів говорять про *піроелектрометалургійні* процеси.

Приклади гідрометалургійних процесів:



Під час електрометалургійних процесів відновлення відбувається на катоді:



Лужні та лужно-земельні метали

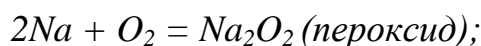
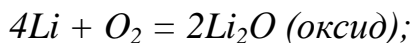
До лужних металів відносять: *Li, Na, K, Rb, Cs, Fr*. До лужноземельних *Ca, Sr, Ba, Ra* (*Be і Mg* не відносять до лужноземельних металів).

Електронна будова останнього електронного шару лужних і лужноземельних металів буде відповідно такою: ns^1 і ns^2 .

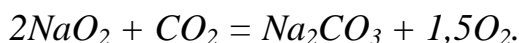
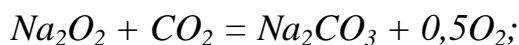
Ступені окиснення для лужних **+1**, для лужноземельних **+2**. Ці метали є *активними металами*. Активність лужних металів перевищує активність лу-

лужноземельних (стоять лівіше в періодичній системі). Найбільш активні з лужних металів – цезій та францій (радіоактивний).

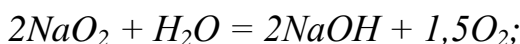
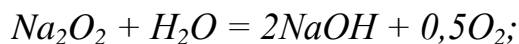
Лужні та лужноземельні метали реагують з більшістю неметалів. Під час реакції з киснем або киснем повітря утворюються *оксиди, пероксиди або супероксиди* цих металів:



Пероксиди та супероксиди лужних металів використовуються в засобах індивідуального захисту органів дихання. Вони поглинають вуглекислий газ і виділяють кисень за реакціями:

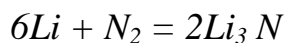


Кисень також виділяється при взаємодії пероксидів та супероксидів з парами води:

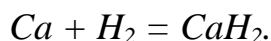
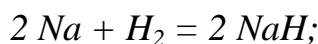


При контакті з повітрям рубідій та цезій самозаймаються в компактному стані, інші у вигляді порошоків. Волога сприяє самозайманню, отже, у вологому повітрі горіння виникає легше і скоріше, ніж у сухому.

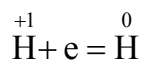
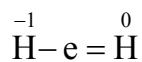
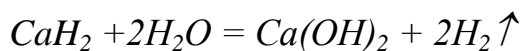
Літій за звичайних умов реагує з азотом з утворенням літій нітриду:



Під час нагрівання з воднем лужні та лужноземельні метали утворюють гідриди:

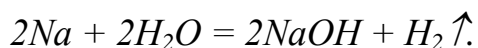


В гідридах гідроген має ступінь окиснення -1 . Гідриди пожежонебезпечні речовини, вони, як і самі лужні та лужноземельні метали, бурхливо реагують з водою:



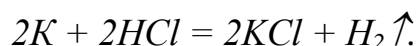
Водень, що виділяється під час реакції, займається. В разі взаємодії великої кількості гідриду та води може статися вибух.

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, лужноземельні метали), займатися (Na, K), або вибухати (Rb, Cs).

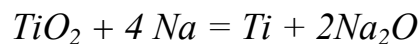


Звідси випливає правило: *при гасінні приміщень, в яких знаходяться лужні та лужно-земельні метали, неможна використовувати воду*.

Ще більш інтенсивно, ніж з водою, лужні та лужноземельні метали реагують з кислотами:



Лужні та лужноземельні 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: натрій хлорид (NaCl) – кухонна сіль, натрій гідроген карбонат (стара назва натрій бікарбонат) – NaHCO₃ – питна сода, Na₂CO₃ – кальцинована сода, NaOH – каустична сода, K₂CO₃ – поташ. Спо-

луки 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, мармур; 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 $110\text{-}180^\circ\text{C}$:



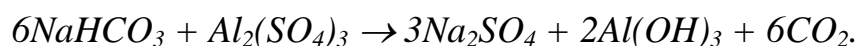
При змішуванні будівельного гіпсу з достатньою кількістю води утворюється пластичне тісто, яке починає швидко густіти і твердіти, завдяки реакції, зворотної до процесу гідратації.



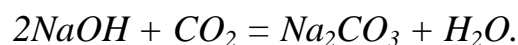
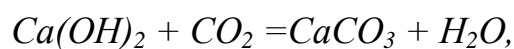
Кальцій також входить до складу цементів та глин.

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 газоутворюючої суміші в хімічно-пінних вогнегасниках. В таких вогнегасниках відбуваються такі реакції:

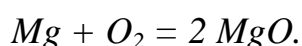


В пожежній справі також використовуються деякі луги як адсорбенти вуглекислого газу в протигазах (хімічні поглиначі вапняні). В них відбуваються реакції:



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 лужноземельних 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:

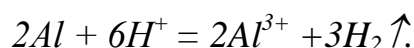
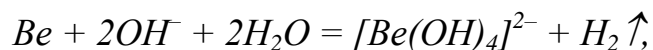


Легкі конструкційні метали у вигляді дрібного порошку (пудри) здатні до самозаймання при контакті з повітрям. Тому пудру з цих металів виготовляють у середовищі інертного газу і потім перетирають з речовиною, яка на поверхні металу утворює плівку (звичайно з парафіном).

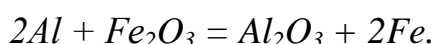
З водою реагує тільки магній, під час кипіння води:



Берилій та алюміній – типові амфотерні метали, вони реагують з розчинами кислот (у випадку відсутності пасивування) та лугів:

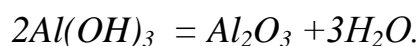


Магній та алюміній відновлюють багато металів з їх оксидів:



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:



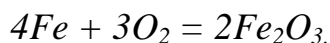
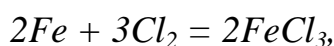
$2\text{Al}(\text{OH})_3$ і $\text{Mg}(\text{OH})_2$ використовуються в якості наповнювачів пластичних мас, які знижують їх пожежну небезпечність.

Важкі конструкційні метали. Хімічні властивості заліза.

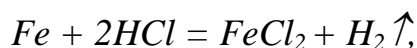
До важких конструкційних металів відносять такі, густина яких перевищує 5000 кг/м^3 . Це такі метали: *залізо, манган, хром, мідь, цинк, нікол, сталюм* і деякі інші.

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*.

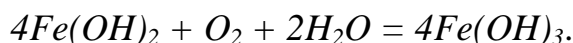
Залізо реагує з деякими неметалами при нагріванні:



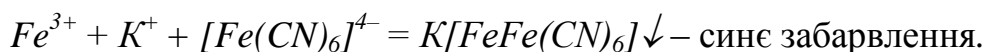
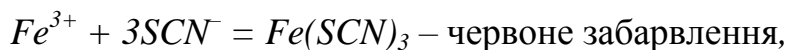
Дрібні порошки заліза можуть займатися при контакті з повітрям (пірофорне залізо). Реакція з кислотами відбувається з помірною швидкістю:



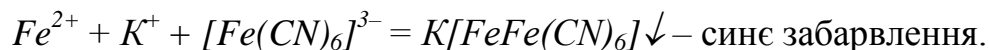
але в концентрованих нітратній та сульфатній кислотах залізо пасивується. Сполуки двовалентного феруму легко окислюються киснем повітря до сполук зі ступінню окислення **+3**:



На виявлення іонів феруму є якісні реакції. На тривалентний ферум:



На двовалентний ферум:



Іони феруму Fe^{3+} є помірно сильними окисниками:



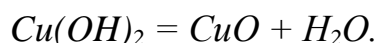
Остання реакція використовується для травління міді та її сплавів.

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 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Купрум (II) гідроксид, 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 ($KMnO_4$ – калій перманганат 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 калій діхромат ($K_2Cr_2O_7$).

Сплави заліза з ніколем і хромом дуже корозійностійкі, вони є основою нержавіючих сталей.

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 лужноземельні 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.

Горіння металів

На здатність металу до горіння впливають властивості як самих металів, так і властивості їх оксидів. Особливо великий вплив мають такі фактори: акти-

вність 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 аерозолі. 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 лужноземельні), але і метали середньої активності (цинкова, магнієва, алюмінієва та залізна пудра). Метали, здатні самозайматися при контакті з киснем повітря за звичайних умов, називають **пірофорними**.

Контрольні запитання:

1. Назвіть основні класи хімічних сполук. Наведіть приклади сполук кожного класу.
2. Які сполуки називаються оксидами? Охарактеризуйте основні, кислотні та амфотерні оксиди.
3. Дайте загальну характеристику простим речовинам металам. Назвіть групи на які поділяють метали за густиною та за іншими ознаками.
4. Наведіть характеристику хімічних властивостей лужних та лужноземельних металів. Згадайте особливості гасіння пожежі приміщень, в яких знаходяться лужні та лужноземельні метали.
5. Як сполуки лужних та лужноземельних металів використовуються в пожежній справі.
6. Дайте загальну характеристику легких конструкційних металів. Назвіть метали цієї групи. Вкажіть умови виготовлення порошку з легких конструкційних металів.
7. Дайте загальну характеристику важких конструкційних металів. Назвіть метали цієї групи.
8. Залізо є першим металом за рівнем виробництва. Охарактеризуйте його хімічні властивості.
9. Охарактеризуйте особливості горіння летких та нелетких металів.
10. Які метали називають пірофорними?

Тестові завдання:

1. Якісний склад ферум (III) сульфату можна встановити, використовуючи розчини, які містять відповідно йони:
 - A. SCN^- , Ba^{2+}
 - B. SO_4^{2-} , Cu^{2+}
 - C. Cl^- , Ag^+
 - D. OH^- , Al^{3+}
 - E. Cl^- , Ba^{2+}

2. Ферум(III) гідроксид утворюється при взаємодії:
- A. FeCl_3 з NaOH .
 - B. Fe_2O_3 з NaOH .
 - C. FeCl_3 з H_2O .
 - D. Fe_2O_3 з H_2O .
 - E. Fe з NaOH .
3. Вкажіть сполуку хрому, яка виявляє амфотерні властивості:
- A. $\text{Cr}(\text{OH})_2$
 - B. CrO
 - C. Cr_2O_3
 - D. CrO_3
 - E. K_2CrO_4
4. З хлоридною кислотою не взаємодіють наступні метали:
- A. Cu , Ag
 - B. Mg , Cr
 - C. Fe , Co
 - D. Zn , Mg
 - E. Na , Ca
5. Для Феруму характерні декілька стійких оксигеновмісних сполук. Знайдіть серед наведених речовин ту, яка не існує у вільному стані.
- A. $\text{Fe}(\text{OH})_2$
 - B. $\text{Fe}(\text{OH})_3$
 - C. FeO
 - D. H_2FeO_4
 - E. Fe_2O_3
6. Вкажіть тип реакції, яку використовують для якісного визначення катіону Fe^{3+} :
- A. комплексоутворення
 - B. осадження
 - C. гідроліз
 - D. окиснення-відновлення
 - E. нейтралізації
7. Назвіть тип солей, до яких відноситься така сіль - $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$:
- A. комплексні
 - B. змішані
 - C. подвійні
 - D. середні
 - E. кислі
8. Яка з наведених взаємодій можлива за кімнатної температури?
- A. $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$

- B.* $\text{Au} + \text{HCl} \rightarrow$
- C.* $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$
- D.* $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)} \rightarrow$
- E.* $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \rightarrow$

9. Серед наведених оксидів вкажіть несолетворний оксид:

- A.* SiO_2
- B.* CO
- C.* CO_2
- D.* P_2O_3
- E.* SO_2

10. Метал, який поширений у природі в самородному стані:

- A.* Золото
- B.* Кальцій
- C.* Алюміній
- D.* Натрій
- E.* Хром

11. Речовини, які мають амфотерні властивості, реагують:

- A.* тільки з лугами
- B.* тільки з кислотами
- C.* тільки з кислотними оксидами
- D.* тільки з основними оксидами
- E.* з кислотами та лугами

12. За характером горіння розрізняють леткі та нелеткі метали. Які метали називаються леткими?

- A.* це метали, які є леткими за низьких температур
- B.* це метали з надзвичайно високою температурою кипіння
- C.* це метали, які під час горіння нагріваються вище температури кипіння
- D.* це метали, які горять без утворення щільного білого диму
- E.* це метали, температура кипіння яких перевищує температуру плавлення оксидів, що утворюються на поверхні металу

5.2. ХІМІЯ НЕМЕТАЛІВ

Теоретичні питання:

Загальна характеристика неметалів. Хімічні властивості Оксигену. Самозаймання речовин при контакті з киснем повітря. Хімічні властивості Гідрогену, хімічні властивості води. Вода як засіб пожежогасіння, samozаймання речовин при контакті з водою. Хімічні властивості галогенів. Хімічні властивості Сульфуру. Хімічні властивості Нітрогену та Фосфору. Хімічні властивості Карбону та Силіцію. Участь неметалів в процесі горіння.

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 гази), 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 гази (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.

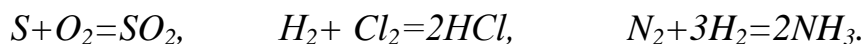
Хімічні властивості неметалів

Типові неметали легко взаємодіють з металами:



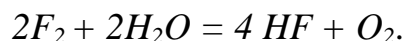
При цьому утворюються сполуки з іонним зв'язком.

Різні неметали можуть реагувати і між собою:

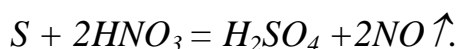


При цьому утворюються сполуки з ковалентним типом зв'язку.

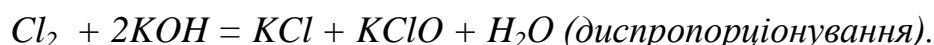
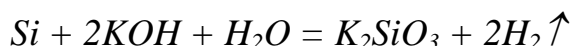
Більшість неметалів не реагують з водою, а лише розчиняються в ній. Інтенсивно реагує з водою фтор:



Завдяки тому, що неметали важко віддають електрони, вони не можуть окислюватися іонами Гідрогену. 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.

Хімічні властивості Оксигену.

Самозаймання речовин при контакті з киснем повітря

Оксиген – 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. Оксиген входить до складу води, силікатів, алюмосилікатів,

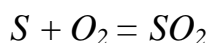
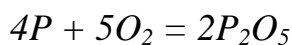
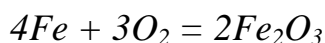
сполук тваринного і рослинного походження. Крім O_2 в повітрі (в основному на висотах 20-30 км) в невеликих кількостях міститься алотропна модифікація Оксигену – O_3 (озон), який має велике значення, оскільки затримує короткохвильове випромінювання сонця, яке є дуже небезпечним для всіх живих організмів.

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 $1550^\circ C$). За наявності в молекулі Хлору утворюється HCl , а якщо в цій речовині немає Гідрогену, 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*”.

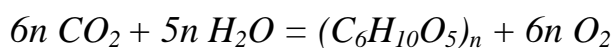
Деякі речовини при контакті з киснем повітря *самозаймаються*. Самозаймання – початок горіння у результаті самоініційованих екзотермічних процесів, які виникають без впливу джерела запалювання. Речовини, які здатні самозайматися при контакті з повітрям і мають температуру самонагрівання нижче за 50⁰С, називають “*пірофорними*”. До цієї групи речовин можна віднести: прості речовини, які мають високу хімічну активність (рубідій, цезій; цінкову, магнієву та алюмінієву пудру; білий фосфор), деякі металоорганічні та елементарноорганічні сполуки (C₂H₅Na, (C₂H₅)₃Al, P₂H₄, 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:



У природі кисень утворюється в зелених рослинах під дією сонячного світла в результаті реакції фотосинтезу:



Цікаво, що зміна енергії Гіббса для цієї реакції позитивна ($\Delta G > 0$), а йде ця реакція зі збільшенням 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.

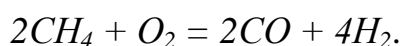
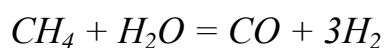
Оксиген входить до складу великої кількості неорганічних і органічних сполук. Тому відповідні реакції розглядаються при вивченні хімічних властивостей відповідних елементів.

Хімічні властивості Гідрогену, хімічні властивості води.

Вода як засіб пожежогасіння, самозаймання речовин при контакті з водою

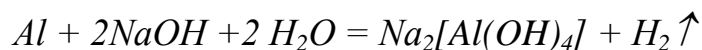
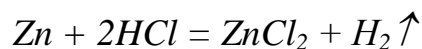
Гідроген належить до найбільш розповсюджених елементів. У хімічному складі земної кори масова частка Гідрогену становить близько 1%. В атмосфері вміст Гідрогену дуже малий (10^{-5} мас.%). Гідроген – найбільш розповсюджений елемент у космосі, він складає більшу частину мас зірок і міжзоряного газу. На 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.

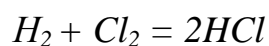
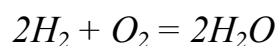
У хімічних лабораторіях водень добувають в апаратах Кіппа, діючи за реакціями:



Водень – безбарвний газ, без запаху, найлегший з усіх газів. При температурі $-252,6^\circ\text{C}$ водень переходить в рідкий стан. Рідкий водень застосовується як паливо для ракетних двигунів.

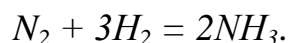
Атоми Гідрогену існують у вигляді трьох нуклідів: Протію ^1H , Дейтерію ^2H (D) і Тритію ^3H (T). Протій і Дейтерій – стабільні ізотопи. Нормальний ізотопний склад відповідає співвідношенню D/H=1/6800 (за числом атомів). Тритій – радіоактивний елемент, його вміст в атмосфері і земній корі дуже малий.

Основні ступені окиснення гідрогену **+1** і **-1**. За властивостями він частково подібний до лужних металів, але більш подібний до галогенів, тому в 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:

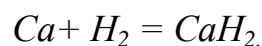
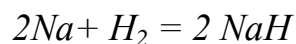


Суміш водню з киснем у співвідношенні об’ємів, близькому до 2:1, називається “тримучим газом”, оскільки при підпалюванні сильно вибухає.

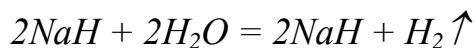
З азотом водень реагує за високого тиску і температури та наявності каталізатора:



Водень реагує з активними металами, при цьому утворюються сполуки, в яких водень має ступінь окиснення **-1** (гідриди металів):

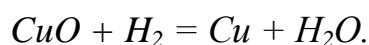


Гідриди металів бурхливо реагують з водою з виділенням водню, який в більшості випадків займається або вибухає:



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 пожежогашіння. Вода термічно дуже стабільна речовина – вона починає розкладатися на водень і кисень за температур вище 2000°C. Вода має велику теплоємність та теплоту випаровування, 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.

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 очищують 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°C 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°C, точка кипіння +100°C. Вода має аномально високу теплоємність: 4,17 Дж/(г·К); теплота танення льоду за температури 0°C дорівнює 333,98 Дж/г, теплота випаровування за температури 100°C - 2253 Дж/г. 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 Оксигену.

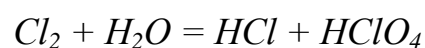
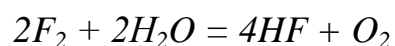
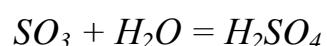
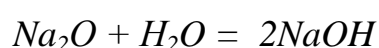
Атом Оксигену у молекулі води перебуває в стані sp³-гібридизації, саме тому валентний кут Н—О—Н у молекулі Н₂О (104,5°) близький до тетраедричного (109,5°). У молекулі води тільки чотири (дві пари електронів) із восьми електронів, що займають гібридизовані sp³-орбіталі атома Оксигену, утворюють зв'язки О—Н, а дві інші пари електронів залишаються неподіленими. Вони зміщені відносно ядра атома Оксигену й утворюють два негативно заряджені полюси. Електрони, що утворюють зв'язки О—Н, зміщені до атома Оксигену, тому атоми Гідрогену набувають ефективних позитивних зарядів. Отже, молекули води характеризуються полярністю. Довжина зв'язків О—Н 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.

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:

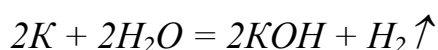


Під час взаємодії деяких кислот, основ, солей з водою можуть утворюватися кристалогідрати (KOH·2H₂O; CuSO₄·5H₂O тощо).

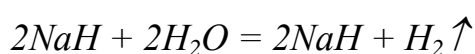
Але у води є ряд негативних для пожежогасіння властивостей. Висока температура замерзання (0°C) викликає ускладнення при застосуванні води за низьких температур. Особливо небезпечною для обладнання є властивість води при замерзанні розширяться. Вода має великий поверхневий натяг та невелику вязкість, 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:

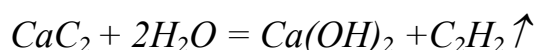
- лужні та лужно-земельні метали:



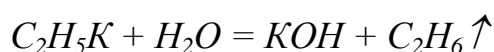
- гідриди металів:



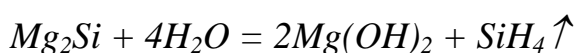
- деякі карбіди металів:



- 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.

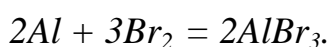
Якщо така реакція відбувається за наявності горючих матеріалів, то ці речовини за рахунок їх розігріву можуть зайнятися.

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.

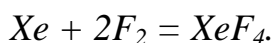
Хімічні властивості галогенів

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.

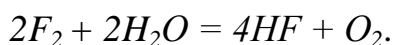
Галогени реагують з більшістю металів. Причому з активними металами реакції відбуваються бурхливо:



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.

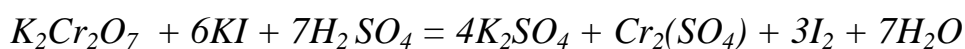
Хлор – жовто-зелений газ з різким запахом, отруйний. Подібно до фтору, реагує з багатьма простими та складними речовинами, але його активність трохи менша. Хлороводень (HCl) – газ, який добре розчиняється у воді. Водний розчин хлороводню називають *соляною* (хлоридною) кислотою, яка дисоціює в розчині повністю. Солі хлоридної кислоти в більшості розчинені у воді (крім $AgCl$, $PbCl_2$), деякі з яких використовуються як засоби пожежогасіння ($NaCl$, KCl як компоненти *порошкових засобів пожежогасіння*). Хлор утворює багато оксигенвмісних сполук (оксиди – Cl_2O , ClO_2 , ClO_3 , Cl_2O_7 ; кислоти – $HClO$,

$HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$). Багато з таких сполук є окисниками, вони використовуються як компоненти в *піротехнічних генераторах вогнегасних аерозолів* ($KClO_3$, $KClO_4$).

Бром – літка коричнева рідина, при попаданні на шкіру викликає дуже сильні опіки. Пари броду 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:

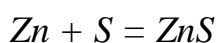


Бром та йодпохідні вуглеводнів (хладони, фреони) є ефективними *інгібіторами горіння*, але завдяки їх руйнуючому впливу на атмосферний озон більшість з них для використання заборонена.

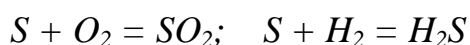
Хімічні властивості Сульфуру

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 ; $+4$; $+6$.

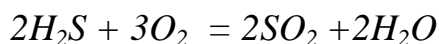
Сульфур існує у вигляді кількох алотропних видозмін. За кімнатної температури термодинамічно стійкою є ромбічна сірка. Молекула ромбічної сірки складається з 8 атомів, які замкнені у кільце. Сірка є типовим неметалом середньої активності, з активними металами вона сполучається за кімнатної температури, з іншими – у разі нагрівання:



Сірка також реагує з багатьма неметалами:

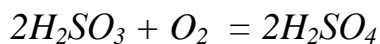


Ступінь окиснення -2 Сульфур проявляє в сірководні (H_2S). Сірководень – безбарвний, дуже токсичний газ, з запахом тухлих яєць. Горить сірководень на повітрі блакитнуватим полум'ям:



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 двохосновна кислота середньої сили, дуже нестійка сполука, вона існує тільки у водних розчинах. Її розчини, як і розчини її солей, легко окислюються киснем повітря:

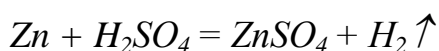


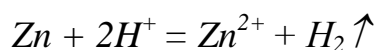
Ступінь окиснення $+6$ Сульфур проявляє в оксиді сульфуру (VI) (SO_3), в сульфатній (сірчаній) кислоті (H_2SO_4) та її солях (сульфатах). H_2SO_4 – це безбарвна олійста речовина з густиною $1,84 \text{ г/см}^3$, при попаданні на шкіру викликає сильні опіки. При змішуванні сульфатної кислоти з водою виділяється 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:

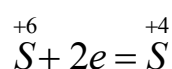
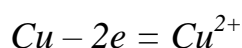


У воді сульфатна кислота повністю дисоціює за першою ступінню, за другою ступінню ця кислота середньої сили. Розведена сульфатна кислота реагує з металами, завдяки наявності в розчині іонів гідрогену:





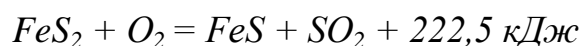
Концентрована сульфатна кислота більш сильний окисник, ніж розведена. Вона окислює метали, що стоять в ряду активності після водню (крім золота та платини). Електроноативним елементом при цьому виступає Сульфур. Зі ступені окиснення +6 він може відновлюватися до ступіней окиснення +4, 0, -2. Ступінь відновлення сірки залежить від концентрації кислоти, температури та активності металу:



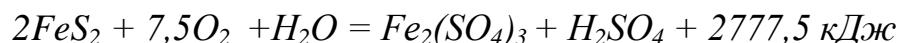
Але деякі метали (Fe, Al, Cr) пасивуються при контакті з концентрованою сульфатною кислотою.

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:



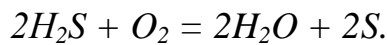
Окисненню піриту сприяє волога, реакція цьому випадку відбувається таким чином:



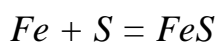
Сульфат феруму (+3), що утворюється, збільшується в об'ємі, спричиняє розтріскування піриту і його подрібнення, при цьому збільшується площа контакту осаду з окисником, що призводить до зростання швидкості реакції та сприяє процесу самозаймання.

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,

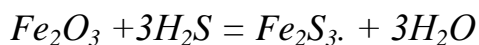
ніж пірит, тому що їх самозаймання часто відбувається в суміші повітря з горючими парами та газами. Механізм виникнення сульфідів феруму залежить від температурних умов. Якщо температура в апараті вище за температуру дисоціації сірководню (590 K), сульфід феруму утворюється при взаємодії заліза з елементарною 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:



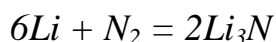
Причиною самозаймання сульфідів є їх здатність окислюватися киснем повітря за звичайних температур. Пірофорний осад може накопичуватися на поверхні обладнання. При контактуванні з повітрям можуть відбуватися реакції окиснення пірофорних сполук з киснем повітря, які супроводжуються значним тепловиділенням, 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 , $MgSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$).

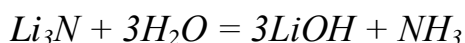
Хімічні властивості Нітрогену та Фосфору

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 , $+1$, $+3$, $+5$.

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:

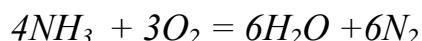


при цьому утворюється нітрид літію. Аналогічна реакція відбувається з іншими активними металами за підвищених температур, тому для гасіння таких металів азот не використовують. При реакції нітридів з водою утворюється аміак:

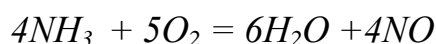


В аміаці та нітридах Нітроген проявляє ступінь окиснення -3 . В промисловості аміак синтезують з азоту і водню за температур 400-500⁰С, тиску 30 МПа і наявності каталізатора. За звичайних умов NH_3 – безбарвний газ із специфічним запахом (його водний розчин використовують у медицині під назвою “нашатирний 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:

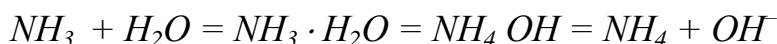


Така сама реакція за наявності каталізатора (паладієво-родієвого) відбувається інакше:



Така реакція використовується в процесі синтезу нітратної кислоти.

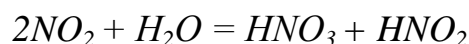
Аміак речовина основного характеру. У водному розчині аміаку встановлюється рівновага:



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:

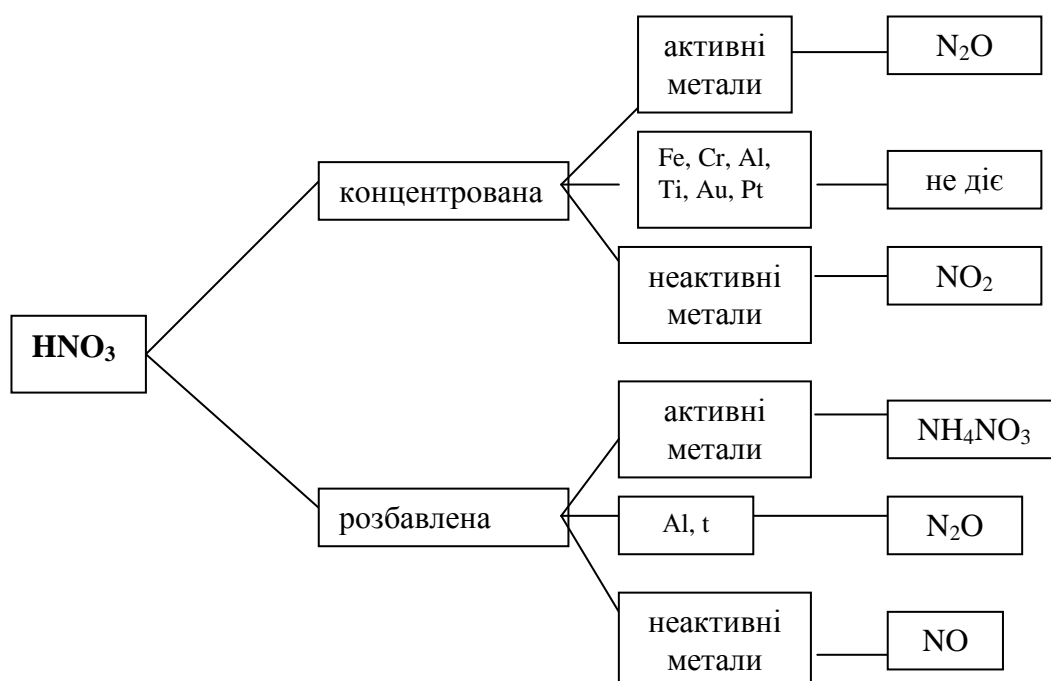


З усіх оксидів нітрогену (N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5) найбільш поширеним є оксид нітрогену (IV). При взаємодії з водою оксиду нітрогену (IV) утворюються дві кислоти (нітратна та нітритна):



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 Гідрогену, так і після Гідрогену (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.

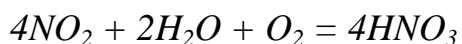
Схема взаємодії нітратної кислоти з металами:



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.

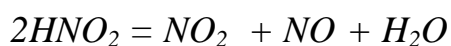
У промисловості нітратну кислоту добувають за реакцією:



Нітратна кислота 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 $(NH_4)_2SO_4$, сечовина $(CO(NH_2)_2)$.

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).

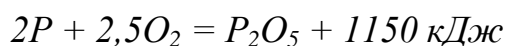
Нітритна кислота (HNO_2) – нестійка сполука, відома лише в розчині. При нагріванні легко розкладається:



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:

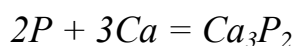


Внаслідок цієї реакції він швидко самонагрівається та займається. Для ізоляції білого фосфору від повітря його зберігають під шаром води, з якою він не реагує.

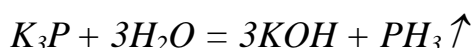
Білий фосфор добре розчиняється у легколіткій рідині – сірковуглеці (CS₂). Такі розчини використовуються як запальні: після змочування ними горючих речовин відбувається випарування сірковуглецю, а фосфор, що залишається на поверхні тонким шаром, швидко окислюється та самозаймається. При цьому займається і горюча речовина.

Червоний і чорний фосфор значно менш активні, ніж білий фосфор.

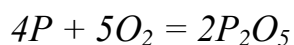
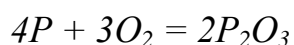
Найбільш поширені ступені окиснення фосфору –3;+1, +3; +5, причому з них найбільш стійка +5. Ступінь окиснення –3 фосфор проявляє в сполуках з металами (фосфідах) та Гідрогеном (PH₃ – фосфін). Фосфіди утворюються при взаємодії металів з фосфором:



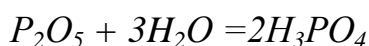
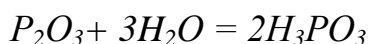
Фосфіди при взаємодії з водою або кислотами дають фосфін:



Фосфор легко окислюється в повітрі до P₂O₃, а в кисні – до P₂O₅:



З Оксигеном Фосфор утворює два оксиди – P₂O₃ і P₂O₅. При взаємодії з водою вони утворюють, відповідно, фосфітну (H₃PO₃) і ортофосфатну (фосфатну) кислоти (H₃PO₄):



У водних розчинах фосфатна кислота є кислотою середньої сили (за першою ступінню). Солі фосфатної кислоти (фосфати) у великих кількостях використовуються як добрива.

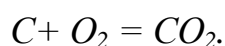
Гідрофосфати амонію використовуються як компоненти порошкових засобів пожежогасіння (П-1А, ПФ), вони, крім інгібіруючої дії на полум'я, гальмують процес горіння, завдяки утворенню на поверхні, що горить, ізолюючої плівки розплаву.

Хімічні властивості Карбону та Силіцію

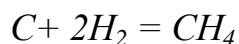
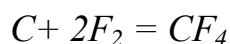
Карбон і Силіцій відносяться до головної підгрупи четвертої групи періодичної системи елементів. Більшість сполук Карбону вивчаються в розділі “Органічна хімія”, до неорганічних сполук традиційно відносять оксиди Карбону (CO – чадний газ, CO_2 - вуглекислий газ), карбонатну (вугільну) кислоту та її солі, 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:

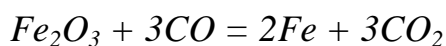


Вуглець також безпосередньо реагує із фтором і при сильному нагріванні за присутності каталізатора з воднем:

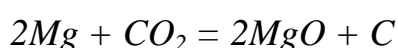


Ступінь окиснення Карбону в його сполуках буває: -4 , $+2$, $+4$. Карбон в неорганічних сполуках може знаходитися в таких станах гібридизації: sp , sp^2 , sp^3 , яким відповідає координаційне число, відповідно, 2, 3, 4.

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 протигазах, що викликає потребу використовувати ізолюючі протигази. CO – за підвищених температур сильний відновник, що використовується в металургійних процесах:



Оксид карбону (IV) (вуглекислий газ) – безбарвний газ із слабким кислотним запахом, не підтримує горіння та дихання. Велика кількість вуглекислого газу небезпечна для людського організму: вже через наявність 7% CO₂ у повітрі людина непритомніє, а за наявності 20% CO₂ 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 CO₂ 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:

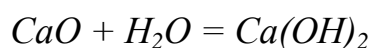


Тому CO₂ не можна використовувати для гасіння таких металів.

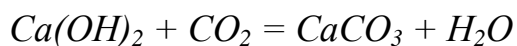
При взаємодії CO₂ з водою утворюється слабка і нестійка двохосновна карбонатна (вугільна) кислота - H₂CO₃. Солі карбонатної кислоти – карбонати – в більшості не розчинені у воді (крім солей лужних металів та амонію). Нерозчинені у воді карбонати при нагріванні розкладаються на вуглекислий газ та оксид металу:



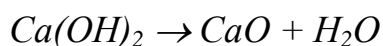
Ця реакція використовується для добування негашеного вапна (CaO). При взаємодії його з водою (процес гасіння) одержують гашене вапно:



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:

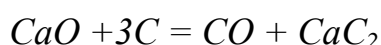


Охолодження водою сильно розігрітих конструкцій з силікатної цегли, що має місце при гасінні пожеж, викликає ще подальше зниження міцності за рахунок вторинного гасіння.

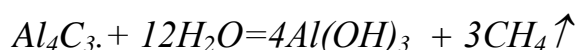
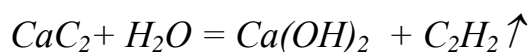
Карбонати лужних металів термічно стійкі - плавляться без розкладення. Найбільш відомими з них є карбонат натрію (Na₂CO₃ - технічна назва "кальцінована сода") і гідрокарбонат натрію (NaHCO₃ – питна сода). Дрібний гідрокарбонат натрію є основою вогнегасного порошку - ПСБ-3. Водний розчин NaHCO₃ є основою 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 газоутворююча реакція:



З металами Карбон утворює карбіди, які утворюються при сильному нагріванні вуглецю з металами або оксидами металів:



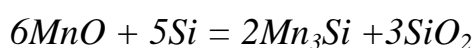
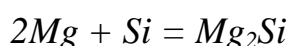
Під час взаємодії карбідів з водою утворюються відповідні гідроксиди і вуглеводні:



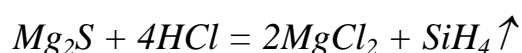
Виділення горючих газів при взаємодії з водою робить карбідні пожежо-небезпечними. Крім того, при гасінні карбідів не можна використовувати воду. При взаємодії карбідів активних металів з водою вуглеводні, що виділяються, можуть займатися за звичайних умов.

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 згоранні 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.

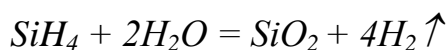
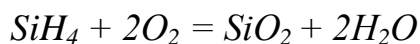
Силіцій є другим за поширеністю елементом земної кори (26,7%). Основними ступіннями окиснення Силіцію є +4 і -4. Ступінь окиснення -4 Силіцій має у сполуках з металами (силіциди) та Гідрогеном (силани). Силіциди утворюються за високих температур при взаємодії простих речовин або оксидів металів з кремнієм:



При взаємодії силіцидів з водою та кислотами утворюється суміш силанів (Si_nH_{2n+2}), основним серед яких є моносилан - SiH_4 :

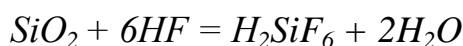


Силан при контакті з повітрям і водою самозаймається:

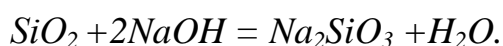


Тому силани є пожежонебезпечними речовинами, які не можна гасити засобами, до складу яких входить вода.

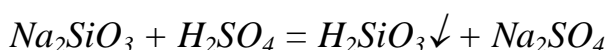
З киснем Силіцій утворює оксид SiO_2 , який є найбільш стійкою сполукою Силіцію. Кристали діоксиду силіцію зустрічаються у природі у вигляді мінералу кварцу. Звичайний пісок – це дрібний SiO_2 з невеликою кількістю домішок. Пісок широко застосовується в будівництві, для виготовлення скла, цементу, кераміки. Пісок з давніх часів використовується як простіший засіб пожежогасіння. Діоксид силіцію не реагує з кислотами, крім фторидної (плавикової):



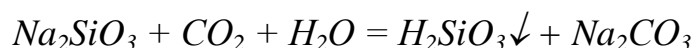
За кімнатної температури SiO_2 повільно реагує з лугами, у разі нагрівання швидкість реакції збільшується:



Ця реакція показує, що SiO_2 – кислотний оксид. Діоксид силіцію 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 за-

соби для попередження злипання цих порошків (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.

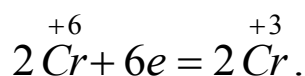
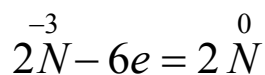
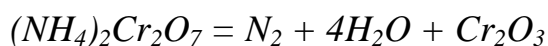
Солі силікатної кислоти – силікати – дуже поширені у природі. Силікати та алюмосилікати складають велику частину земної кори. Природними силікатами є глини, азбест, тальк, слюди, польові шпати, граніти, базальти тощо. До штучних силікатів відноситься скло, кераміка, цемент, рідке скло.

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:

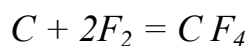
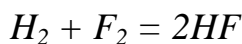


В якості окисника можуть виступати інші речовини, як прості (галогени, сірка, азот), так і складні (пероксид водню, оксиди нітрогену, концентрована нітратна кислота, перхлорати). Розподіл на пальне та окисник умовний: так, сірка в реакції з металами виступає в якості окисника, а в реакціях з киснем і галогенами як пальне. Деякі речовини можуть горіти без участі іншої речовини. Прикладом такої реакції є реакція розкладення діхромату амонію:

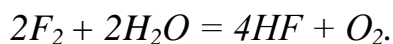


Такі реакції горіння відносяться до внутрішньомолекулярних окисно-відновних реакцій, в них перерозподіл електронів відбувається в межах однієї молекули.

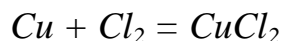
Під час пожежі за звичайних умов окисником виступає кисень, але за наявності інших сильних окисників горіння може відбуватися без участі кисню. Так, горіння багатьох речовин у фторі відбувається більш інтенсивно, ніж у кисні:



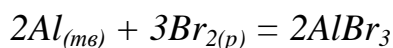
У середовищі фтору горить навіть вода:



З хлором за звичайної температури реагують лужні метали в компактно-му стані, порошок сурми і мідна фольга:



Деякі речовини інтенсивно реагують з палим, завдяки тому, що знаходяться за звичайних умов в рідкому або твердому стані, тобто їх концентрація в багато разів більше, ніж концентрація кисню в повітрі:



В разі наявності джерела кисню (крім повітря) – скраплений кисень, кисень під тиском – за рахунок підвищення його концентрації в повітрі виникають особливо 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 (конц) та її солі - нітрати, NO_2 , H_2O_2 (конц) та пероксиди металів, HClO_4 (конц) та її солі – перхлорати, нітропохідні органічних сполук.

Контрольні запитання:

1. Наведіть загальну характеристику неметалів.
2. Які хімічні властивості має Оксиген? Як відбувається самозаймання речовин при контакті з киснем повітря?
3. Які хімічні властивості має Гідроген? Наведіть приклади використання водню у різних галузях народного господарства.
4. З якими речовинами вода може вступати у хімічні реакції? Які методи використовують для очищення питної води та стічних вод?
5. Наведіть характеристику води як засібу пожежогасіння.
6. Які хімічні властивості галогенів Вам відомі? Наведіть приклади використання галогенів та їх сполук у різних галузях народного господарства.
7. Які ступені окиснення характерні для Сульфуру? З якими речовинами сірка може взаємодіяти? Які хімічні властивості має сульфатна кислота? Наведіть приклади використання сполук Сульфуру у різних галузях народного господарства.
8. Які ступені окиснення характерні для Нітрогену, Фосфору? Які існують алотропні модифікації фосфору та з якими речовинами фосфор може взаємодіяти? Які хімічні властивості має нітратна кислота? Наведіть приклади використання сполук Нітрогену, Фосфору у різних галузях народного господарства.
9. Які існують алотропні модифікації Карбону та в яких станах гібридизації Карбон може знаходитися в неорганічних сполуках? Які хімічні властивості має

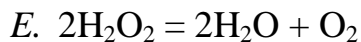
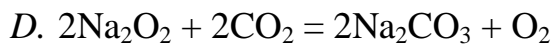
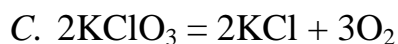
Силіцій? Наведіть приклади використання сполук Карбону, Силіцію у будівництві, паливній енергетиці, пожежогасінні.

10. Які ознаки характерні для горіння як фізико-хімічного процесу? Наведіть участь неметалів в процесі горіння.

Тестові завдання:

1. Серед наведених кислот виберіть окисника:
 - A. HNO_3
 - B. HCl
 - C. H_2SO_3
 - D. H_2CO_3
 - E. H_2S
2. Яка із сполук характеризується найнижчим ступенем окиснення Нітрогену?
 - A. N_2O_5
 - B. HNO_3
 - C. NH_3
 - D. HNO_2
 - E. NO_2
3. Нітратна кислота проявляє яскраво виражені окиснювальні властивості. Вона руйнує тваринні та рослинні тканини, окиснює майже всі метали та неметали. Концентрована нітратна кислота не реагує з:
 - A. Сіркою
 - B. Золотом
 - C. Фосфором
 - D. Міддю
 - E. Магнієм
4. Укажіть оксид нітрогену, який є ангідридом нітратної кислоти:
 - A. N_2O_3
 - B. NO
 - C. N_2O
 - D. N_2O_5
 - E. N_2O_4
5. При взаємодії з яким із наведених металів Нітроген розведеної нітратної кислоти відновлюється до Нітрогену зі ступенем окиснення -3 ?
 - A. Pb
 - B. Ag

- C. Cu
D. Pt
E. Mg
6. До якої сполуки відновлюється концентрована HNO_3 при взаємодії з міддю?
- A. NO
B. NO_2
C. N_2O
D. N_2
E. NH_4NO_3
7. Який з наведених оксидів можна використати як водовіднімаючий засіб?
- A. Al_2O_3
B. CuO
C. Fe_2O_3
D. CO_2
E. P_2O_5
8. Суміш яких газів, завжди утворюється у повітрі під час грози:
- A. CO, NO
B. CO, NO_2
C. O_3 , NO_2
D. CO, O_3
E. N_2O , CO
9. В якій із сполук Оксиген виявляє позитивний ступінь окиснення?
- A. CO_2
B. H_2O_2
C. KO_2
D. KO_3
E. OF_2
10. Яку з наведених реакцій використовують у підводних човнах для регенерації повітря?
- A. $2\text{NaNO}_3 = 2\text{NaNO}_2 + \text{O}_2$
B. $2\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$



11. Концетрована сульфатна кислота при взаємодії з малоактивними металами відновлюється до сполуки



12. Яка з галогеновмісних кислот міститься в організмі людини?



13. Оксид сульфуру (IV) є складовою частиною одного з найнебезпечнішого екологічного забруднювача, що зветься токсичний смог. Яка кислота утворюється при розчиненні оксиду сульфуру (IV) у воді?

A. Тетратіонова

B. Сульфатна

C. Сульфідна

D. Тіосульфатна

E. Сульфідна

14. Який з приведених оксидів не вступає в реакцію з водою?



15. Укажіть мінеральну кислоту яку не можна зберігати в скляному посуді:

A. H_2SO_4

B. HCl

C. HBr

D. HI

E. HF

Розділ

6

ХІМІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

6.1. ТЕОРІЯ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Теоретичні питання:

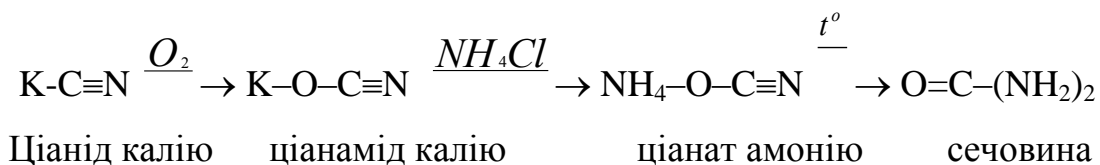
Основні поняття органічної хімії. Теорія хімічної будови органічних сполук. Класифікація та номенклатура органічних сполук. Основні правила номенклатури аліфатичних і простих ароматичних сполук. Хімічний зв'язок в органічних сполуках. Електронні ефекти в органічних сполуках. Ізомерія органічних сполук.

Основні поняття органічної хімії

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 тварин-

амонію, він уперше хімічним шляхом добув типовий продукт життєдіяльності тварин – сечовину і вказав шлях її синтезу з неорганічних речовин:



Синтез сечовини завдав досить відчутного удару по віталізму, оскільки довів можливість синтетичного добування органічних речовин з неорганічних, і тому мав велике значення для подальшого розвитку органічної хімії. Після здійснення цього синтезу почався період розвитку синтетичної органічної хімії.

Теорія хімічної будови органічних сполук

До кінця 60-х років 19 ст. хіміки відкрили явище ізомерії, ввели поняття гомології і гомологічних рядів, атома молекули, атомних мас, валентності елементів.

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 важливою передумовою для створення О.М. Бутлеровим теорії хімічної будови органічних сполук.

Основна ідея теорії хімічної будови органічних сполук була сформульована О.М. Бутлеровим у 1861 р. Суть цієї теорії полягає ось у чому.

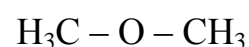
1. Атоми в молекулах органічних речовин сполучені між собою в певному порядку. Послідовність сполучення атомів у молекулі О. М. Бутлеров назвав “хімічною будовою” або “структурою молекули”.

2. Атоми в молекулах органічних речовин сполучені між собою відповідно до їх валентності. Вуглець у молекулах органічних сполук чотиривалентний.
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 хімічну будову.
6. Реакційна здатність (хімічна активність) атомів, що входять до складу молекули органічної речовини, може змінюватись в залежності від того, з якими іншими атомами вони сполучені в даній молекулі. Ця зміна хімічної активності атомів зумовлюється взаємним впливом безпосередньо сполучених (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

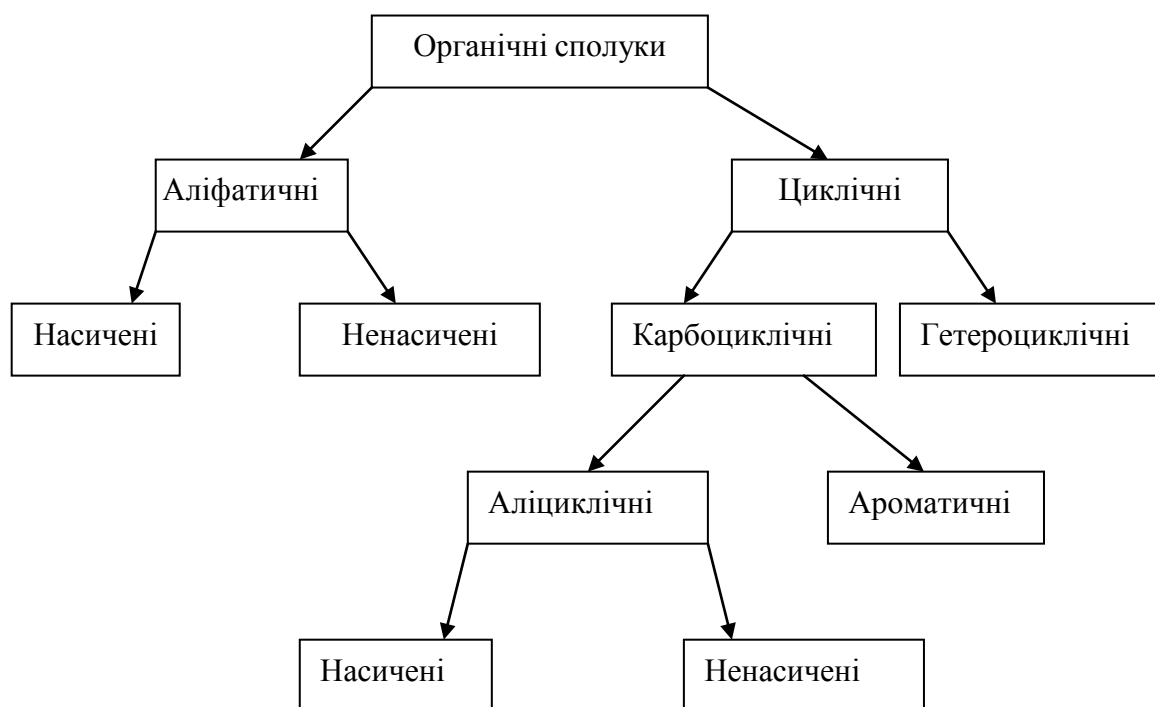


Диметиловий ефір

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.

Класифікація та номенклатура органічних речовин



Сучасна класифікація органічних сполук ґрунтується на теорії хімічної будови. За основу класифікації прийнято особливості будови карбонового ланцюга, тому класифікація органічних сполук за будовою може виглядати таким чином.

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 6.1.

Таблиця 6.1

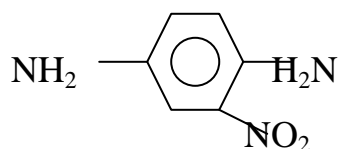
Найважливіші класи органічних сполук

Функціональна група	Клас сполук	Загальна формула
галогени	галогенпохідні	$R-Hal$
гідроксильна – OH	спирти, феноли	$R-OH$
карбонільна – C=O	альдегіди	$R-C=O$, $R-C=O$
	кетони	$\begin{matrix} H & R \end{matrix}$
карбоксильна – COOH	карбонові кислоти	$RCOOH$

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 (замісничової), радикально-функційної та ін.

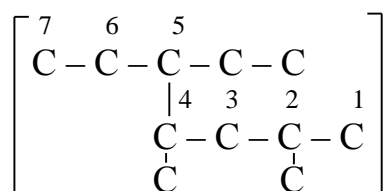
Розглянемо основи утворення назв органічних сполук згідно з правилами IUPAC, а докладніше будемо вивчати їх разом з вивченням різних класів органічних сполук.

Основні правила номенклатури аліфатичних та простих ароматичних сполук

1. Нормальні насичені вуглеводні загальної формули C_nH_{2n+2} зводяться **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.

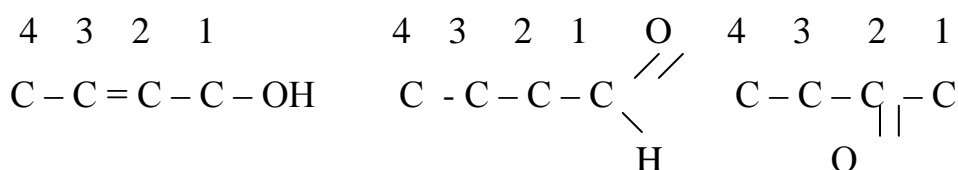


4. Назви ненасичених вуглеводнів (алкенів і алкінів) утворюються від назви відповідного алкану, замінюючи суфікс – **ан** на суфікс – **ен** у випадку алкенів (етен, пропен, бутен), а у випадку алкінів – на суфікс – **ин (ін)**, (етин, пропін, бутин).

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 6.2 наведені деякі головні функціональні групи, розміщені згідно з правилом пріоритетності.

6. Якщо головна функційна група є кінцевою, то вуглецевий атом, з яким вона сполучена, отримує номер (локант) один. Якщо сама функційна група містить карбон, то нумерацію починають з атома карбону головної функційної групи. Якщо головна функційна група не кінцева, то атоми основного вуглецевого ланцюга нумерують таким чином, щоб той, що сполучений з функційною групою, отримав найменший номер:



Таблиця 6.2

Класифікація органічних сполук за головним функціональним групами

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	алкантиол	меркаптан	меркапто -
- NH ₂	алканамін	амін	аміно -

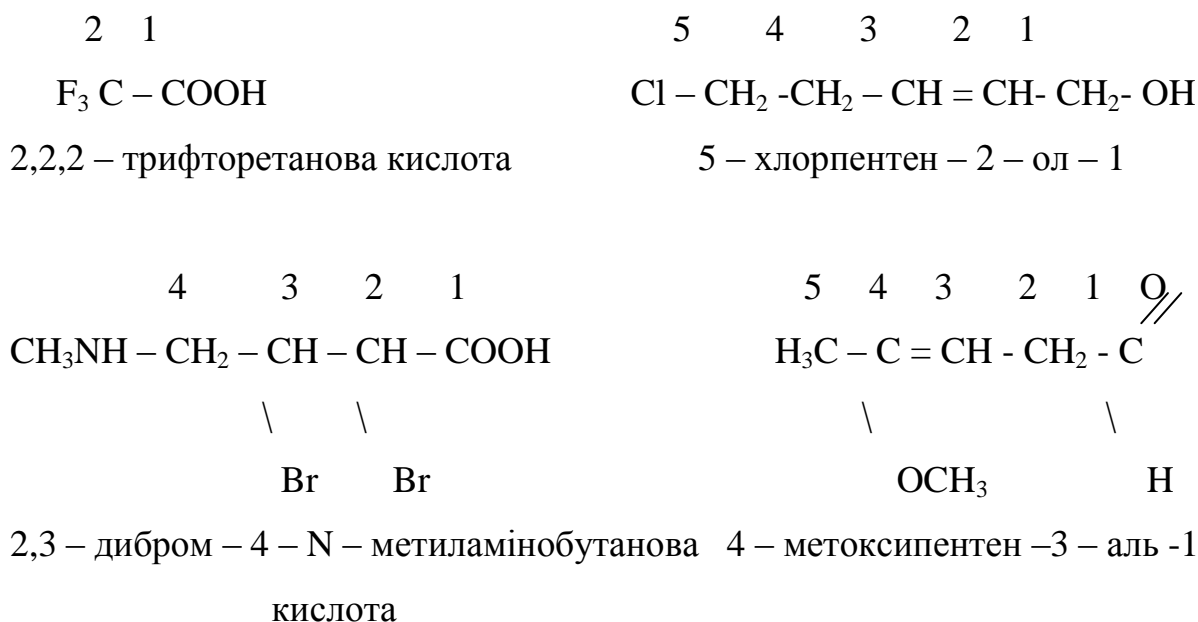
Назви більшості другорядних за важливістю атомних груп позначаються префіксом перед назвою основного вуглеводню або сполуки, що містить головну функціональну групу.

Це галогени, нітрозогрупа (NO), нітрогрупа (NO₂), алкоксигрупи (RO).

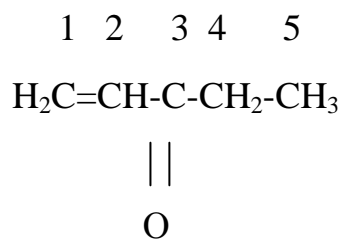
Нумерацію цих замісників також здійснюють згідно з правилом найменшого можливого локанта, за умов дотримання правила пріоритетності головних функціональних груп. Назви цих замісників розміщують перед назвою сполуки за алфавітом, наприклад, бром попереду хлору.

Правило зберігає свою чинність і при додаванні префіксів ді - , три - , тетра - ..., щоб позначити кількість однакових груп (двох, трьох, чотирьох,...), тобто трибром пишуть попереду дихлор.

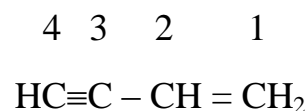
Якщо вуглецевий атом має два або більше однакових замісників, то номер атома повторюється стільки, скільки є замісників:



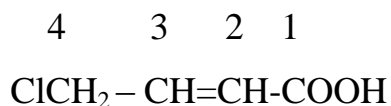
Якщо молекула містить водночас функціональну групу і кратний зв'язок, то в першу чергу в назві позначають подвійний зв'язок, а потім потрійний, тобто спочатку пишуть суфікс -ен, а потім -ин



Пентен – 1 – он – 3

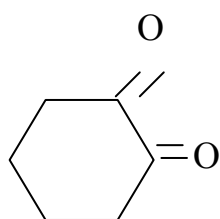


бутен – 1 – ин – 3

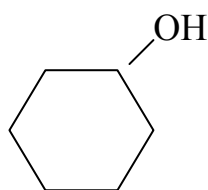


4 - хлорбутен – 2 – ова кислота

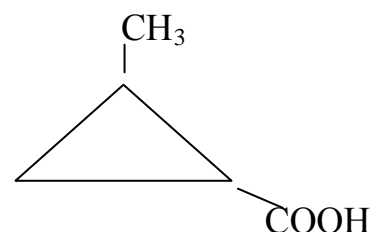
7. Аліциклічні сполуки класифікують як циклоалкани, а їх похідні називають як похідні циклоалканів:



Циклогексадіон-1,2



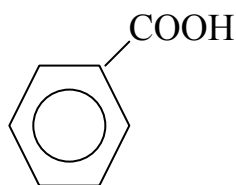
Циклогексанол



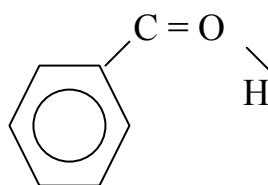
2 – метилциклопропанкарбонова кислота

У випадку ароматичних сполук значну кількість тривіальних назв затверджено як кореневі назви, а їх похідні називають згідно з вищенаведеними правилами. Одновалентні групи $\text{C}_6\text{H}_5 -$ і $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 -$ називають відповідно *феніл* та *бензил*.

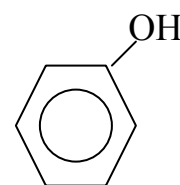
Тривіальні назви деяких найважливіших похідних бензену:



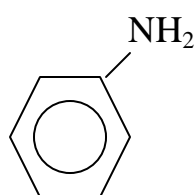
Бензойна кислота



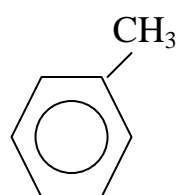
Бензальдегід



Фенол

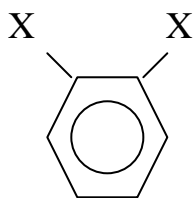


Анілін

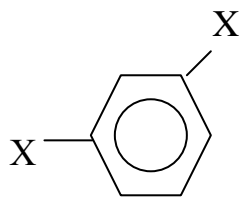


Толуен

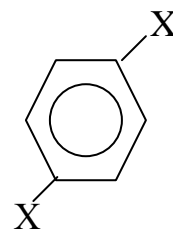
Розташування замісників у бензеновому ядрі відносно один одного позначається цифрами згідно з правилом пріоритетності груп. Але для похідних бензену, що мають два замісника, часто застосовують терміни *орто* -, *мета* -, *пара* -, які позначають розміщення замісників в 1,2 - , 1,3 - і 1,4 - положеннях відповідно:



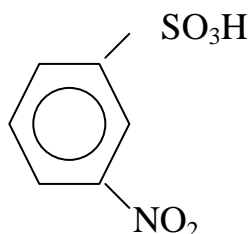
1,2 – (орто -)



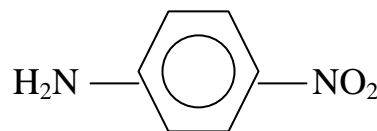
1,3 – (мета -)



1,4 – (пара -)



м – нітробензенсульфанова кислота



п - нітроанілін

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. 6.1):

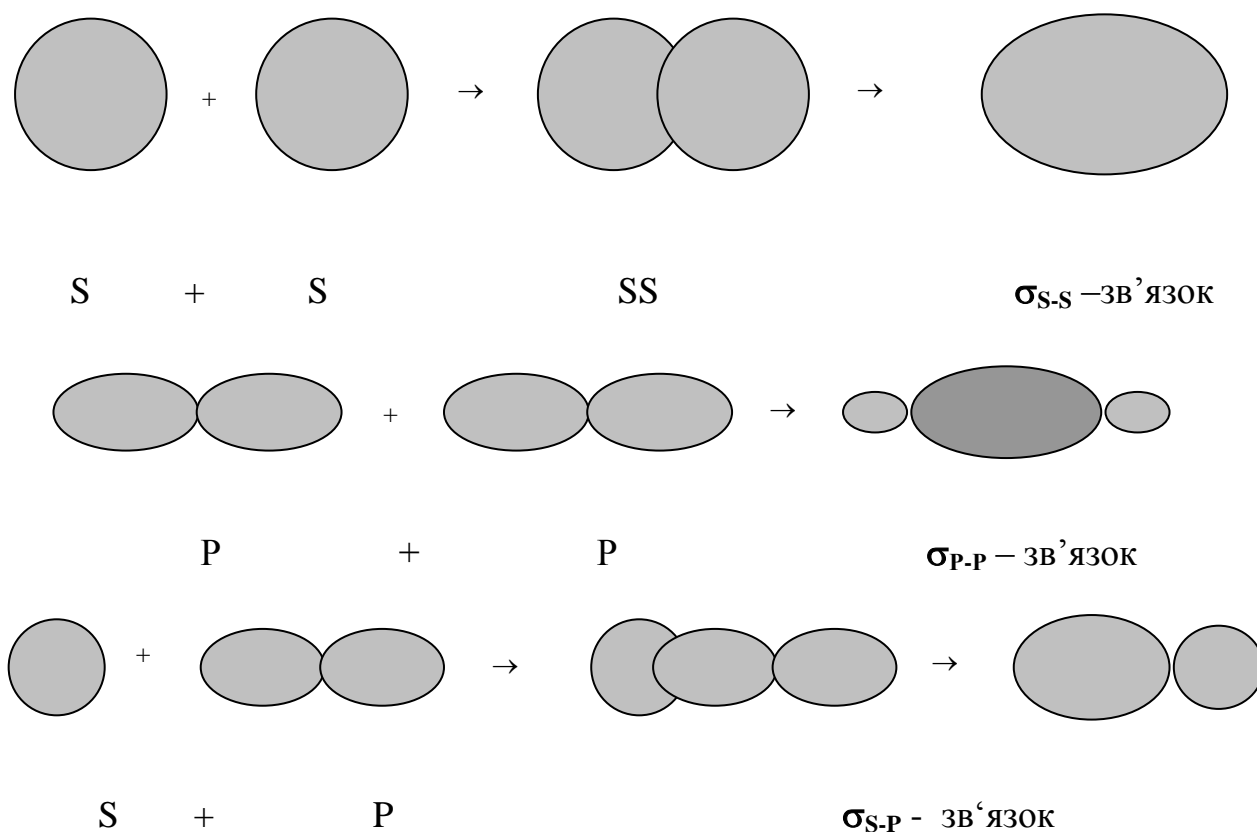


Рис. 6.1 Схема утворення σ - зв'язків

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:

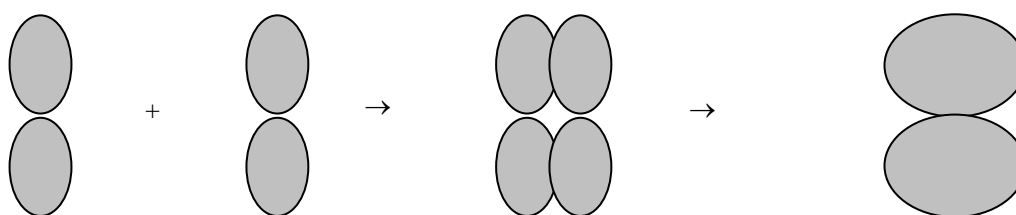


Рис. 6.2 Схема утворення π - зв'язку.

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*.

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. 6.3).

Таблиця 6.3

Шкала електронегативностей, запропонована Л. Полінгом

Елемент	K	Na	Li	Mg	Al	Si	H	C	S	N	Cl	Br	I	O	F
Електронегативність	0,8	0,9	1,0	1,2	11,5	1,8	2,1	22,5 22,62* 22,75*	2,5	3,0	3,0	2,8	2,5	3,5	4,0

* – для карбону зподвійним зв'язком

** – для карбону потрійним зв'язком

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 позитивний 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.

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 $109^{\circ}28'$; 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. 6.4):

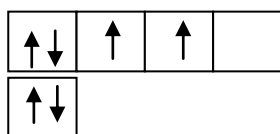
Таблиця 6.4

Параметри етану, етилену, ацетилену

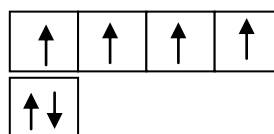
Параметри	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$ етан	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$ етилен	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$ ацетилен
зв'язок C – C			
валентний стан атома C	sp^3	sp^2	sp
довжина зв'язку C – C, н.м	0,154	0,133	0,120
енергія зв'язку, кДж/моль	350	607	831
електронегативність атома C	2,5	2,62	2,75

зв'язок Н – С			
довжина зв'язку С – С, 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 С-атома



C* – збуджений стан С-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 CH₄ 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 **sp³ – гібридизацією** (sp³ 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.6.3).

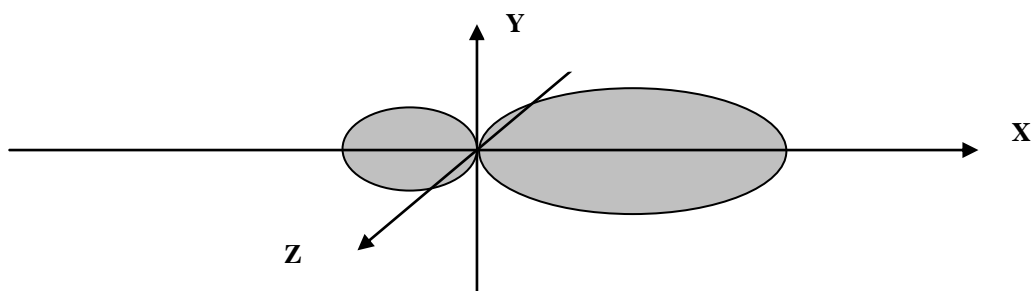


Рисунок 6.3. Форма однієї sp^3 – гібридної орбіталі

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 тетраедра (таку гібридизацію називають також тетраедричною гібридизацією) (рис.6.4).

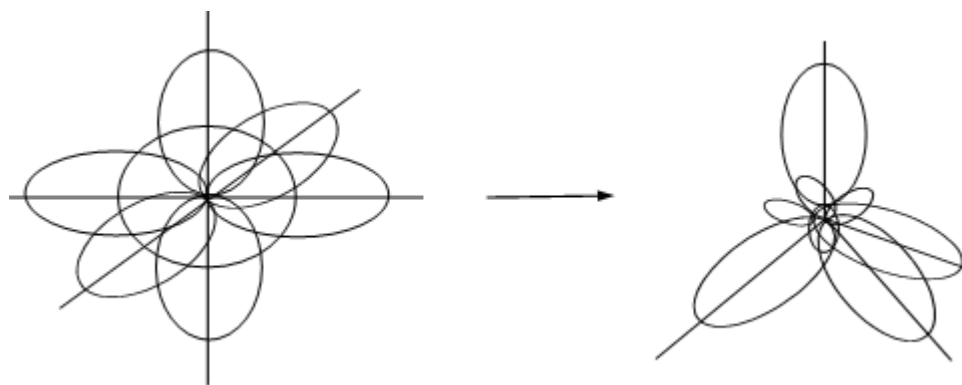


Рисунок 6.4. Схема sp^3 – гібридизації

Таким чином можна визначити гібридизацію як засіб, за допомогою якого молекула набуває форму, зумовлену відштовхуванням електронних пар валентних оболонок.

Якщо s – орбіталь атома карбону гібридується тільки з двома p – орбіталями, то виникають три нові рівноцінні sp^2 – гібридні орбіталі. Тобто sp^2 – гі-

бридна 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.6.5).

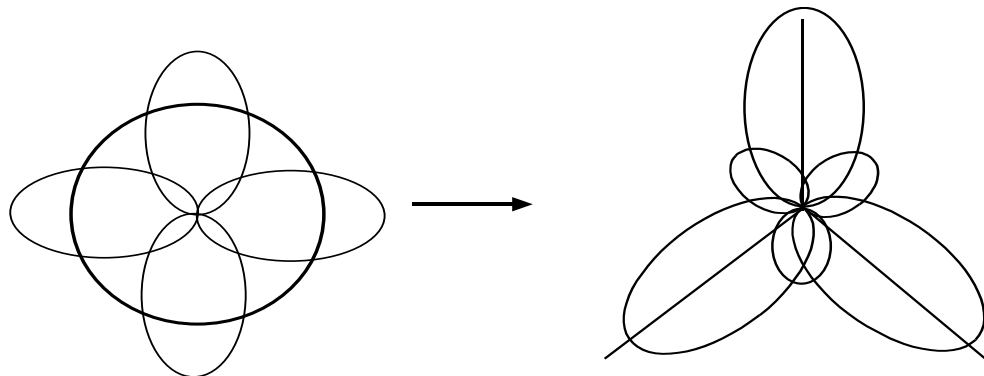
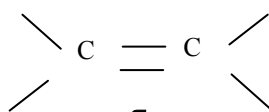


Рисунок 6.5. Схема sp^2 – гібридизації

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 – орбітальною, 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.6.6).

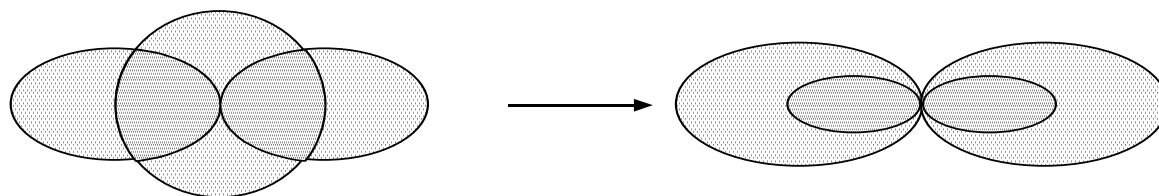
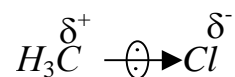


Рисунок 6.6. Схема утворення sp – гібридних орбіталей карбону

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.



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 **індук-**

ційним 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.

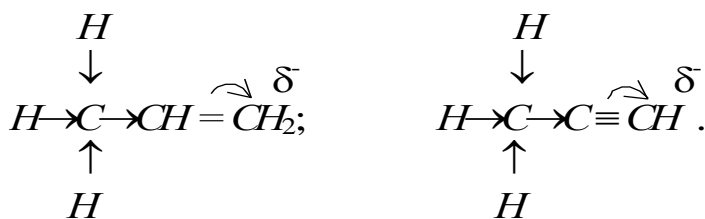
Індукційний ефект може бути позитивним (+J) і негативним (-J). Якщо атом або група атомів викликають зміщення електронної густини від себе на сусідні зв'язки (відштовхують від себе електронну густину), то такий індукційний ефект називається “позитивним”. Протилежний ефект, коли атом або група атомів 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: H_3C- ; CH_3-CH_2- та інші.

- J – ефект виявляють елементи більш електронегативні, ніж карбон, наприклад: $-NH_2$; $-OH$; $-COOH$; $-CHO$; $-NO_2$ та інші.

Індукційний ефект має затухаючий характер. Він зменшується вздовж вуглецевого ланцюга і на C_4 він буде дорівнювати нулю.

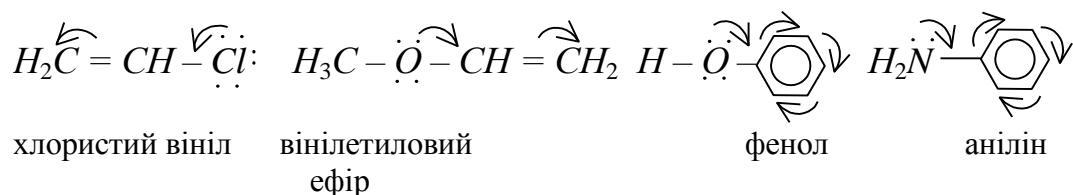
У молекулах з подвійними, потрійними зв'язками атоми і групи атомів з позитивним та негативним індукційним ефектом викликають зміщення (поляризацію) π -електронної густини цих зв'язків. Наприклад:



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 : $H_2C=CH-CH=CH_2$) 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 р-електронів взаємно перекривається і стає спільною. У таких сполуках взаємний вплив здійснюється через π - зв'язки і через цю спільну електронну густина. Передача взаємного впливу через π - зв'язки називається **ефектом супряжіння** або **мезомерним ефектом** (М-ефект). Наприклад:

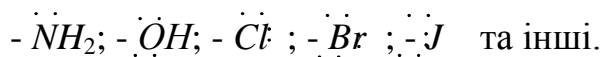


У молекулах цих речовин відбувається перекривання (супряження) вільних р-електронів атомів хлору, кисню, нітрогену з π - орбіталями подвійного зв'язку і бензойного ядра. В результаті такого перекривання ці атоми сполучаються в молекулі з атомом карбону не тільки σ -зв'язком, а ще й додатковою π -електронною хмарою, яка утворилась в результаті супряження, і передача взаємного впливу в цих сполуках відбувається за системою супряжених зв'язків. Супряження 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 супряженні електронна хмара частково зміщується в область сусіднього зв'язку. Мезомерний ефект є постійнодіючим.

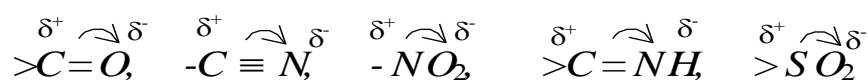
Мезомерний ефект буває позитивним (+М) і негативним (-М). Позитивним вважають такий ефект, при якому атом або група атомів викликає зміщення електронної густини до π - зв'язків. При негативному мезомерному ефекті атом або група атомів викликає зміщення електронної густини від π - зв'язків до себе, у свій бік.

+М – ефект виявляють атоми і групи атомів, які мають вільні електронні пари. Наприклад:

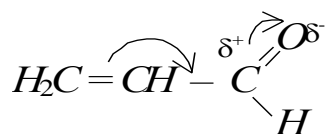


-М – ефект виявляють атоми, які мають вакантну низькорозташовану орбіталь, і групи, які мають π - зв'язок між атомами з різною електронегативністю, якщо ця група в молекулі приєднана до атома карбону менш електронегативним атомом

($>C=O$, $-C \equiv N$, $-NO_2$, $>C=NH$, $>SO_2$). При цьому зміщення електронної густини відбувається в бік більш електронегативного атома:



і менш електронегативний 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:



-М – ефект збільшується із збільшенням електронегативності атома. Він тим більший, чим більша різниця в електронегативностях атомів, що утворюють дану групу.

М – ефект має значний вплив на фізико-хімічні властивості органічних сполук.

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 карбонового скелета;
- б) ізомерія положення;
- в) ізомерія взаємного положення;
- г) метамерія.

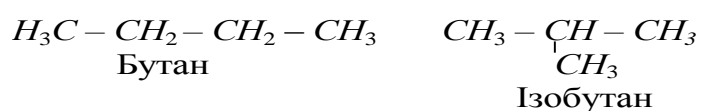
2. Просторова ізомерія

- а) поворотна ізомерія (конформація);
- б) геометрична (цис-, транс-) ізомерія;
- в) оптична (дзеркальна) ізомерія.

3. Динамічна ізомерія (таутомерія)

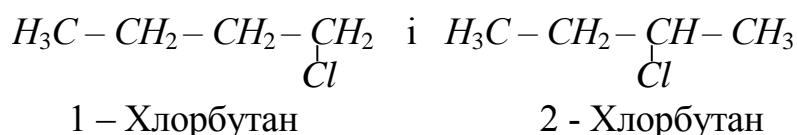
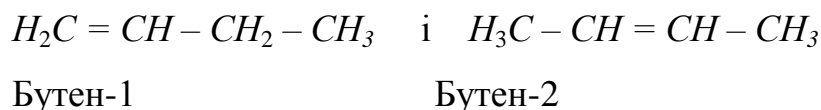
Найпростішим типом ізомерії є структурна. Ця ізомерія зумовлює велику різноманітність органічних сполук.

Ізомерія карбонового скелета. Вона зумовлена різною будовою карбонового скелета. Хімічні сполуки, в яких карбонові атоми утворюють нерозгалужений ланцюг, називають сполуками нормальної будови. Сполуки з розгалуженим карбоновим ланцюгом називають ізосполуками. Наприклад:

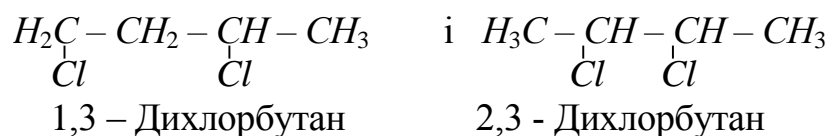


Ізомерія положення. Вона зумовлена положенням функціональної групи, положенням певних хімічних зв'язків або положенням атомів – замісників.

Наприклад:

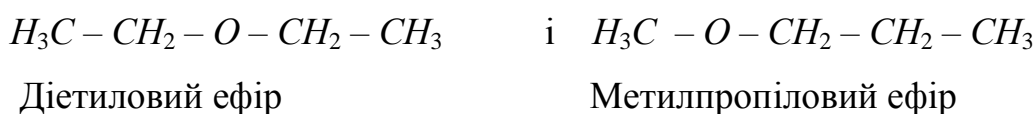


Ізомерія взаємного положення. Вона зумовлена різним взаємним розміщенням окремих атомів або груп атомів у молекулах органічних сполук. Наприклад:



Метамерія зумовлюється різним положенням у молекулах оліфатичних сполук таких атомів, як кисень, азот тощо, які називають гетероатомами.

Наприклад:



Інші види ізомерії будуть розглянуті далі, в конкретних класах органічних сполук.

Контрольні запитання

1. Зазначити основні положення теорії хімічної будови.
2. Наведіть схему класифікації органічних сполук за будовою карбонового ланцюга.
3. Наведіть структурні формули та назви найважливіших функціональних груп.
4. Вкажіть назви трьох номенклатур органічних сполук.
5. Охарактеризуйте схему утворення σ - та π - зв'язків.
6. Перелічіть параметри ковалентного зв'язку.
7. Вкажіть валентність Карбону у органічних сполуках.
8. Дайте визначення поняттю «гібридизація». Які види гібридизації можливі для атома Карбону в органічних молекулах?

9. Наведіть приклади і зазначте форму й просторову конфігурацію атомних орбіталей в органічних молекулах з: sp^3 -, sp^2 -, sp – гібридизацією орбіталей атому Карбону.

10. Дайте визначення поняттям: «індуктивний» та «мезомерний» ефекти.

11. Вкажіть типи ізомерії органічних сполук.

Тестові завдання:

1. Назвіть прізвище автора теорії хімічної будови органічних сполук

- A. О. М. Бутлеров;
- В. Д. І. Менделєєв;
- С. М. Ю. Ломоносов;
- Д. Я. Берцеліус

2. Вкажіть структурну формулу гідроксильної групи:

- A. $-C=O$
- В. $-NO_2$
- С. $-OH$
- Д. $-COOH$

3. Вкажіть структурну формулу карбоксильної групи:

- A. $-C=O$
- В. $-OH$
- С. $-NO_2$
- Д. $-COOH$

4. Вкажіть валентність атома Карбону в органічних сполуках:

- A. 5
- В. 4
- С. 3
- Д. 2

5. Вкажіть кут розташування у просторі атомних орбіталей Карбону у стані sp^3 -гібридизації:

- A. $109^{\circ}28'$
- В. $120^{\circ}8'$
- С. 120°
- Д. 180°

6. Вкажіть кут розташування у просторі атомних орбіталей Карбону у стані sp^2 -гібридизації:

- A. $109^{\circ}28'$
- В. $120^{\circ}8'$

C. 120°

D. 180°

7. Вкажіть кут розташування у просторі атомних орбіталей Карбону у стані sp-гібридизації:

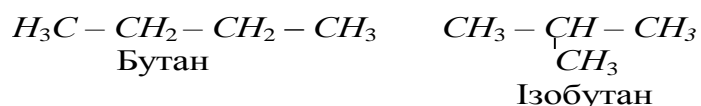
A. 109°28′

B. 120°8′

C. 120°

D. 180°

8. Вкажіть тип ізомерії у наведених сполуках:



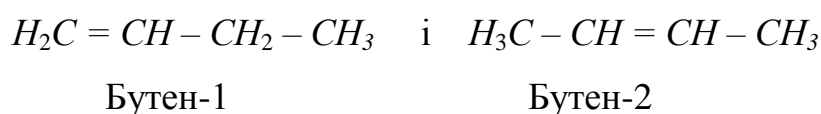
A. Ізомерія положення

B. Ізомерія карбонового скелета

C. Ізомерія взаємного положення

D. Поворотна ізомерія

9. Вкажіть тип ізомерії у наведених сполуках:



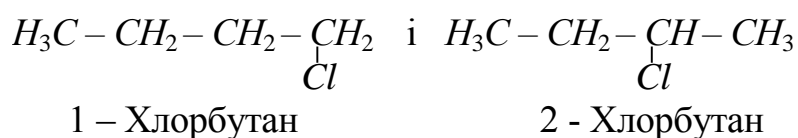
A. Ізомерія положення

B. Ізомерія карбонового скелета

C. Ізомерія взаємного положення

D. Поворотна ізомерія

10. Вкажіть тип ізомерії у наведених сполуках:



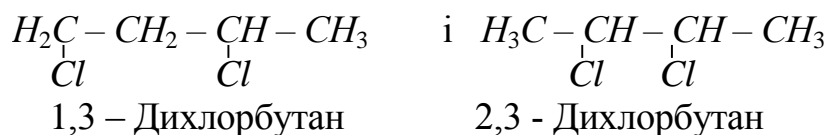
A. Ізомерія положення

B. Ізомерія карбонового скелета

C. Ізомерія взаємного положення

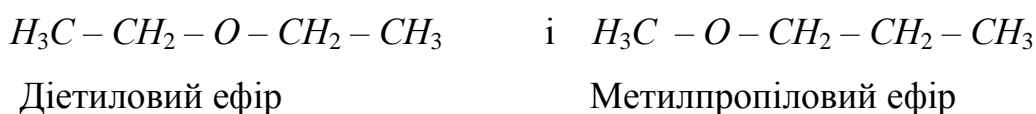
D. Поворотна ізомерія

11. Вкажіть тип ізомерії у наведених сполуках:



- A. Ізомерія положення
- B. Ізомерія карбонового скелета
- C. Ізомерія взаємного положення
- D. Поворотна ізомерія

12. Вкажіть тип ізомерії у наведених сполуках:



- A. Ізомерія положення
- B. Ізомерія карбонового скелета
- C. Ізомерія взаємного положення (метамерія)
- D. Поворотна ізомерія

6.2 ВУГЛЕВОДНІ

Теоретичні питання:

Алкани (насичені вуглеводні). Хімічні властивості алканів. Алкени. Хімічні властивості. Алкіни. Хімічні властивості. Ароматичні вуглеводні. Будова та хімічні властивості. Галогенпохідні вуглеводнів.

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, звуться насиченими вуглеводнями або **парафінами**, за номенклатурою

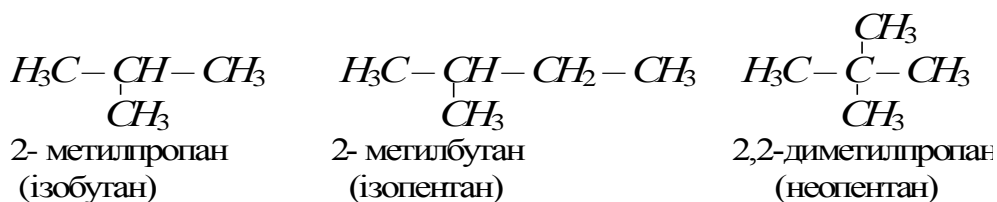
ІЮПАК – *алканами*. Найпростіший вуглеводень – *метан* (CH_4). Загальна формула алканів – C_nH_{2n+2} . Алкани нерозгалуженої будови зветься *нормальними*. Якщо розмістити алкани нормальної будови в ряд, в якому молекула кожного наступного алкану збільшується на одну групу $-CH_2-$, то отримуємо ряд, що зветься *гомологічним*.

CH_4	- метан	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$ - гексан
CH_3-CH_3	- етан	$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$ - гептан
$CH_3-CH_2-CH_3$	- пропан	$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$ - октан
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	- бутан	$CH_3-(CH_2)_7-CH_3$ - нонан
$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ - пентан		$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$ - декан

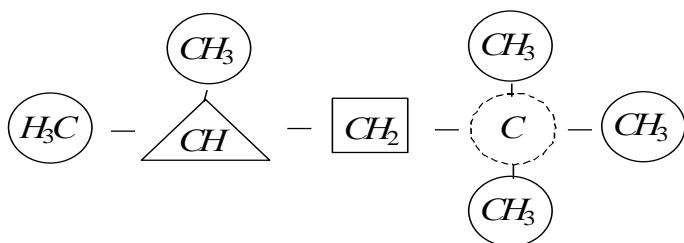
Група $-CH_2-$ зветься *гомологічною різницею*, а окремі члени гомологічного ряду - *гомологами*.

Існують також вуглеводні з розгалуженим карбоновим ланцюгом.

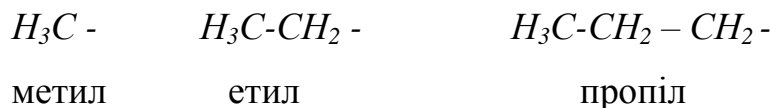
Наприклад:



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 карбону, 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)**

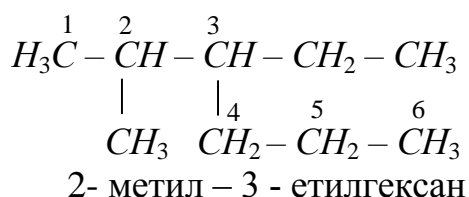


Номенклатура та ізометрія алканів

Розглянемо основні положення номенклатури алканів.

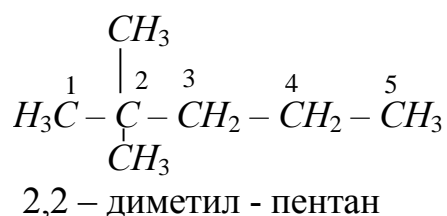
1. У молекулі вуглеводню треба вибрати основний найдовший і найрозгалуженіший ланцюг атомів карбону.

2. Пронумерувати атоми карбону основного карбонового ланцюга. Нумерацію здійснюють з того кінця ланцюга, при якому радикал має найменший номер (локант).

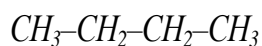


Наявність кількох однакових замісників позначається, відповідно, префіксом ди-, три-, тетра-, пента- і т.д.

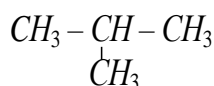
3. Якщо два однакових радикали сполучені з одним і тим самим атомом карбону, то номер цього атома повторюється в назві двічі.



Насиченим вуглеводням властива структурна ізомерія, яка пов'язана з розгалуженням карбонового ланцюга. Структурна ізомерія починається з бутану, що існує у вигляді двох ізомерів:



Н-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

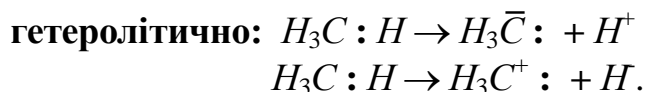
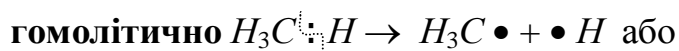
Атоми карбону в молекулах насичених вуглеводнів знаходяться в стані sp^3 – гібридизації. В молекулі метану із чотирьох sp^3 гібридизованих орбіталей атома карбону – і чотирьох s - орбіталей – атомів гідрогену утворюється чотири ковалентних зв'язки. Молекула метану має форму тетраедра.

Кожному хімічному зв'язку властива певна енергія. Висока енергія зв'язку $C\text{--}C$ і $C\text{--}H$ зумовлює низьку реакційну здатність вуглеводнів за кімнатної температури. Алкани не взаємодіють з лугами, концентрованими кислотами, окисниками і лужними металами. Навіть концентрована сульфатна 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 алканів

Хімічні властивості насичених вуглеводнів зумовлені наявністю в їх молекулах зв'язків $C\text{--}H$ і $C\text{--}C$, тобто хімічні перетворення здійснюються за рахунок розриву цих зв'язків. Отже, для алканів властиві реакції заміщення й вилучення водню, а також реакції розщеплення $C\text{--}C$ зв'язку. Розщеплення $C\text{--}C$

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

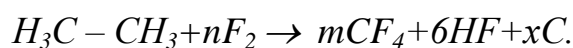


Найбільш властивими для алканів є реакції радикального заміщення (S_R) з гомолітичним розривом зв'язків, тому що гетеролітичний розрив σ - зв'язків у молекулах алканів з утворенням іонів вимагає великої витрати енергії.

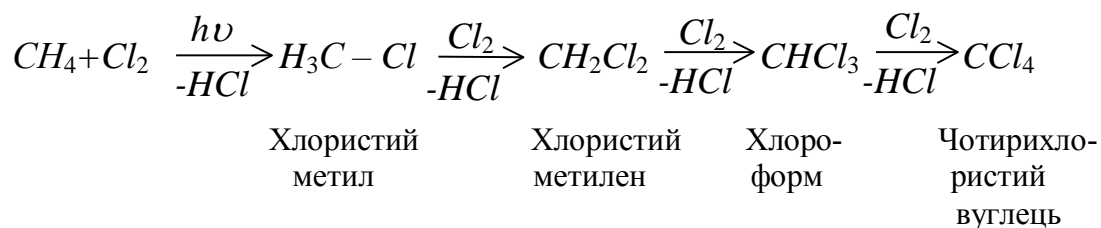
Для алканів характерні реакції галогенування.

Галогенування - це заміщення атомів Гідрогену 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 $100^{\circ}C$. Реакція з вільним фтором супроводжується вибухом і руйнуванням молекули алкану, а продуктами реакції є вуглець і фтористий водень:

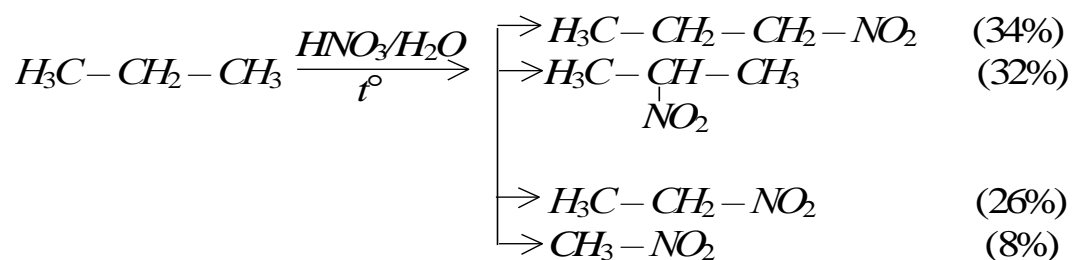


При хлоруванні атоми гідрогену алканів поступово замінюються на хлор з утворенням різноманітних хлоропохідних алканів:



Хлорування алканів на світлі відбувається за ланцюгово-радикальним механізмом (S_R).

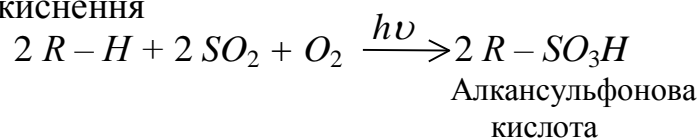
За звичайної температури алкани не взаємодіють з концентрованою нітратною кислотою, а при нагріванні нітратна кислота діє як окисник. Але якщо подіяти на алкани розведеною нітратною кислотою при нагріванні до 140⁰С, то атоми водню заміщуються на нітрогрупу, тобто відбувається реакція нітрування. Реакція названа за ім'ям М.І. Коновалова, який уперше здійснив її в 1888 р. Можливий також розрив C-C зв'язку, що веде до утворення нітроалканів з меншою кількістю карбонових атомів. Наприклад, при нітруванні пропану утворюються такі сполуки:



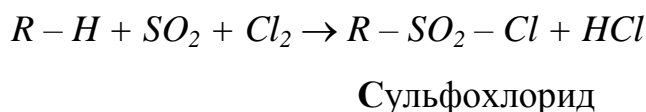
Реакція нітрування алканів – радикальний процес (S_R).

Реакції сульфоокиснення і сульфохлорування також відносять до реакцій радикального заміщення алканів.

а) Сульфоокиснення



б) Сульфохлорування



Реакція сульфохлорування має широке практичне застосування. Алкансульфохлориди, що взаємодіють з лугами або содою, легко утворюють солі сульфоокислот, велику кількість з яких ($C_{12} - C_{18}$) використовують для виготовлення синтетичних миючих засобів (СМЗ).

При нагріванні насичених вуглеводів до температури понад 400⁰С відбувається розрив C – C зв'язків в молекулах. Як приклад розглянемо крекінг бутану за атмосферного тиску і температури 600⁰С в металевих трубках, внаслі-

док чого утворюється суміш метану, етану, етилену, пропилену, бутилену й водню. Якщо проводити термічне розкладання алканів за відсутності каталізаторів при температурі 700-800⁰С, 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 150⁰С і за наявності каталізаторів вони окиснюються з утворенням різних сполук, що містять кисень.

При горінні всіх вуглеводнів утворюються карбон(IV) оксид і вода:

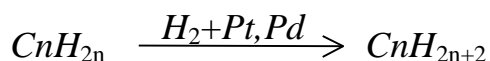


Методи добування алканів.

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 ($C_6 - C_{10}$, $t_{кип.} 40-205^0C$) використовують у двигунах внутрішнього згорання, гас ($C_{12}-C_{18}$, $t_{кип.} 175-325^0C$) – у тракторах, а солярове масло (C_{12} і вище, $t_{кип.}$ вище 275^0C) – 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.

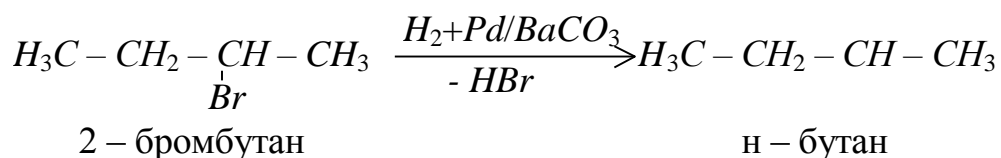
Алкани можна одержати також *гідруванням* алканів і алкінів:



Оскільки реакція кількісна, а об'єм використовуваного водню легко вимірюється, гідрування часто використовують для визначення кількості подвійних зв'язків у сполуці.

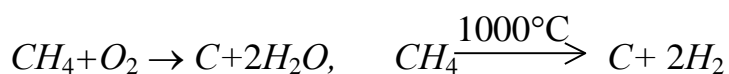
Кількість теплоти, що виділилася при гідруванні 1 моля ненасиченої сполуки, має назву *теплоти гідрування*.

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.

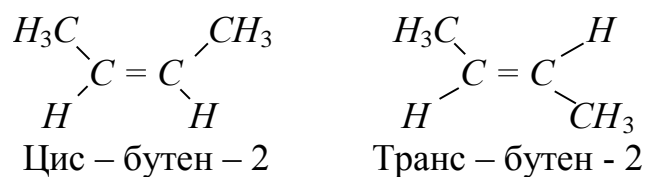
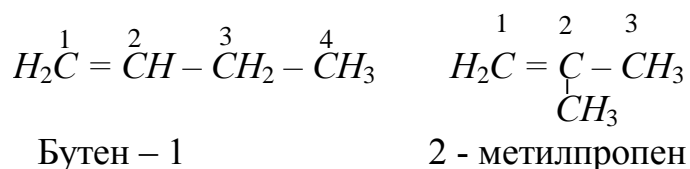
Алкени. Хімічні властивості

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 ІUPAC 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.

Номенклатура та ізометрія алкенів

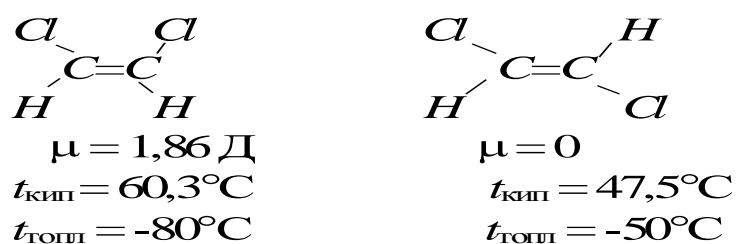
Алкенам властиві всі типи ізомерії: ізомерія карбонового ланцюга (структурна), ізомерія розміщення замісника або подвійного зв'язку (позиційна), цис-, транс – ізомерія (геометрична).

Кількість ізомерів збільшується ще швидше, ніж в ряду алканів:

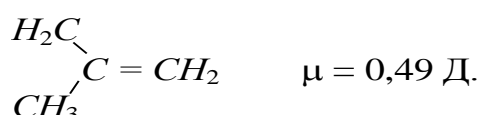


Геометричні ізомери відрізняються фізичними, хімічними та фізіологічними властивостями.

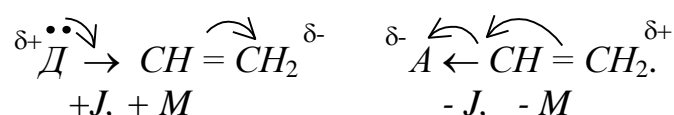
Наприклад:



Алкени ряду $C_2 - C_4$ за звичайних температур є газами; починаючи з C_5 – рідинами, а з C_{18} – твердими речовинами. Алкени з карбоновим ланцюгом нормальної будови киплять при вищих температурах, ніж їх ізометри 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 карбонових 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 електроноакцепторного (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.6.7)

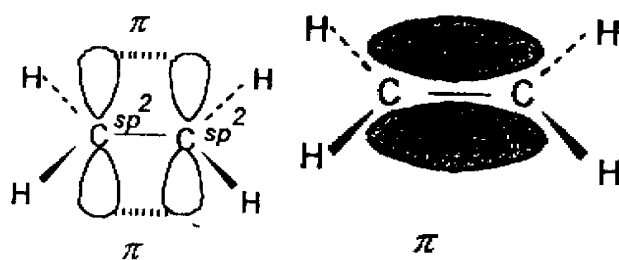


Рисунок 6.7. Схема утворення зв'язків в молекулі етилену

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 кДж/моль. З цього випливає, що π - зв'язок слабкіший за σ - зв'язок.

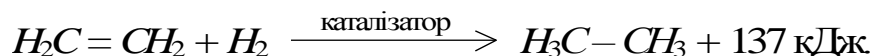
Хімічні властивості алкенів

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

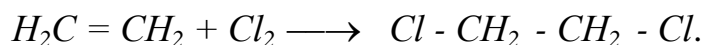
σ - зв'язки з реагентами, що приєднуються. До зв'язку $C=C$ можуть приєднатися водень, галогени, галогеноводні, вода, спирти та інші реагенти. У процесі реакції приєднання атоми карбону подвійного зв'язку переходять із sp^2 – у sp^3 – валентний стан.

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:



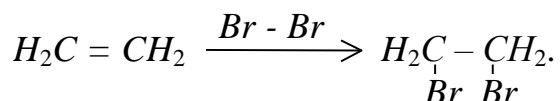
Каталізаторами виступають $Ni, Pt; Pd$. Гідрування алкенів – екзотермічна реакція.

Алкени легко приєднують галогени з утворенням дигалогеналканів:



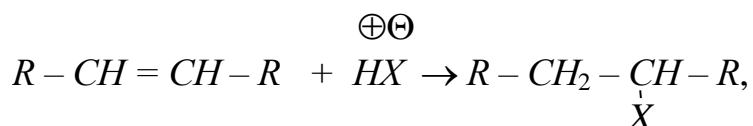
Реакційна здатність галогенів різко зменшується в ряду $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$.

Реакція з бромом проходить з обезбарвленням розчину бромної води і є якісною реакцією на подвійний зв'язок:



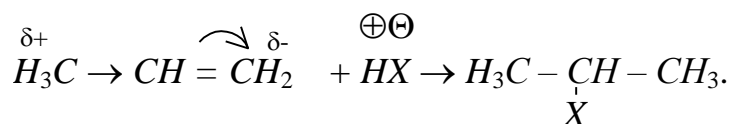
Реакцію алкенів з галогенами використовують також і для кількісного визначення. За кількістю поглинутого галогену можна визначити вміст олефіну.

Алкени реагують з галогеноводнями:

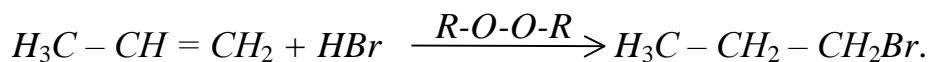


де $X = Cl, Br, I, F$.

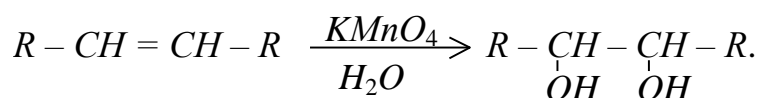
Швидкість приєднання галогеноводнів до алкенів зменшується в ряду $HI > HBr > HCl > HF$, тобто найлегше приєднується йодоводень, а найважче – фтороводень. У випадку несиметричних алкенів можливі два напрямки галогеноводнів. Згідно з **правилом Марковникова**, протон приєднується до найбільш гідрогенізованого вуглецевого атома, наприклад:



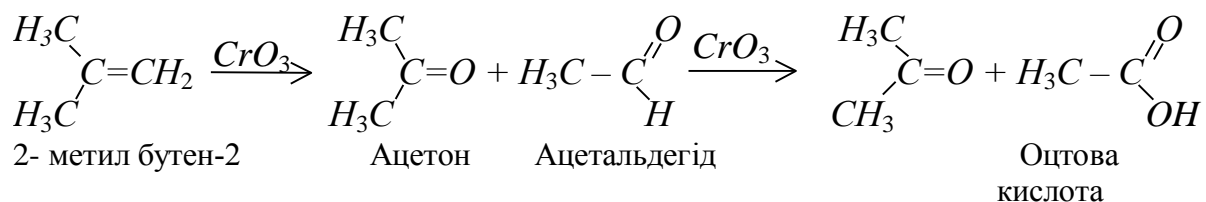
Приєднання проти правила Марковникова відбувається за наявності пероксидів – **пероксидний ефект Караша**. При цьому реакція йде за вільнорадикальним механізмом. Серед усіх галогеноводнів приєднуватися проти правила Марковникова може тільки *HBr*:



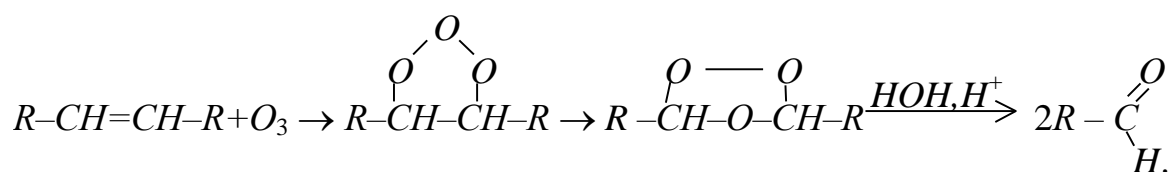
Алкени легко окиснюються водним розчином перманганату калію:



Реакція названа за ім'ям Вагнера і є якісною на кратний зв'язок – розчин фіалетового кольору обезбарвлюється з осаджуванням брукатного діоксиду марганцю (*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:

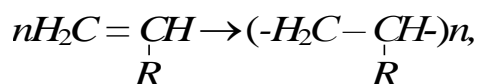


Більшість алкенів, як встановив К. Гаріес, навіть за низьких температур реагує з озоном. При цьому озон (*O₃*) приєднується до подвійного зв'язку з одночасним його розривом і утворенням циклічних пероксидних сполук, які називають **озонідами**. Озоніди містять пероксидні зв'язки (-O-O-) і можуть несподівано **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* і утворювати полімери:

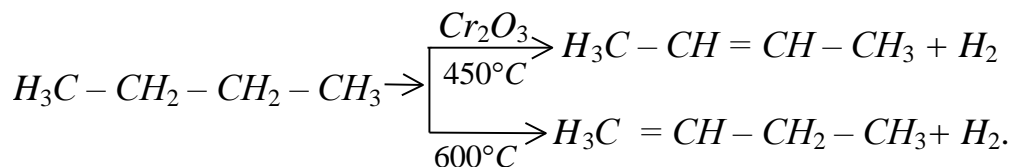


де n – ступінь полімеризації, який може мати значення до кількох сотень тисяч одиниць.

Методи добування алкенів.

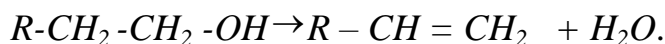
1. Дегідрування й крекінг алканів (промисловий метод).

Алкени добувають вилученням двох атомів водню від молекули алкану за наявності каталізатора: (Cr_2O_3)

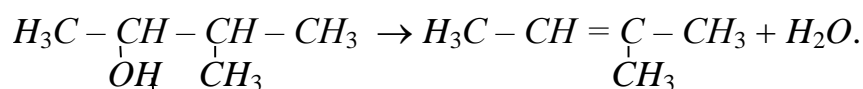


За вищих температур відбувається крекінг алканів з утворенням суміші алканів з меншою кількістю вуглецевих атомів, ніж у вихідній сполуці.

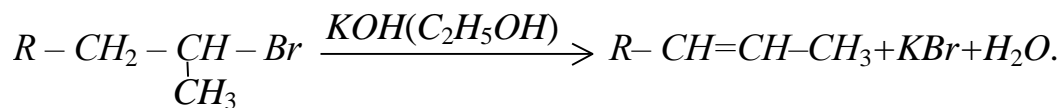
2. Вилучення води від спиртів (дегідратація):



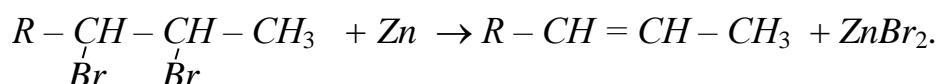
З цією метою використовують кислоти (сульфатну та ортофосфатну), кислі солі ($KHSO_4$), оксиди фосфору (P_2O_5) та алюмінію (Al_2O_3) та інш. Умови дегідратації залежать від природи спирту. Вилучення води відбувається за правилом Зайцева – водень вилучається від найменш гідрогенізованого вуглецевого 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) – $(CH_2 = CH_2)$ – безбарвний газ, у промисловості його добувають з газів піролізу й крекінгу нафти, використовують у виробництві полімерів, розчинників, антифризів.

Пропілен (пропен) – $(CH_2 = CH - CH_3)$, 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.

Алкїни. Хїмїчні властивостї

Алкїни – це вуглеводнї, що мїстять потрїйний зв'язок $C \equiv C$ і мають загальну формулу C_nH_{2n-2} . Алкїни утворюють гомологїчний ряд, який починається з ацетиєну, а інші члени гомологїчного ряду, як і члени рядїв алканїв і алкенїв, вїдрїзняються мїж собою на гомологїчну рїзницю CH_2 . За номенклатурою

IUPAC назви алкінів утворюються заміною в назві відповідного алкану суфіксу – *ан* на суфікс –*ин(ін)*. За раціональною номенклатурою алкіни класифікують як похідні ацетилену:



Номенклатура та ізометрія алкінів

Ізомерія алкінів зумовлена будовою вуглецевого ланцюга і розміщення потрійного зв'язку.

Хімічні властивості ацетиленових вуглеводнів зумовлені наявністю в їх молекулах потрійного зв'язку, який складеться 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.6.8):

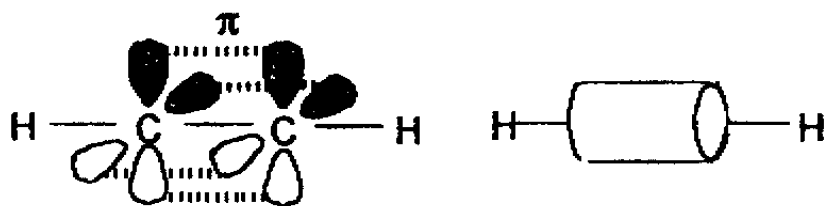
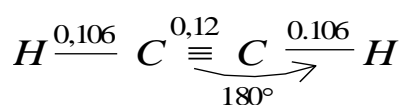


Рисунок 6.8. Схема утворення хімічних зв'язків в молекулі ацетилену

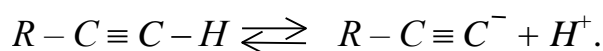
Молекула ацетилену є лінійною, всі чотири атоми розміщені на одній прямій. Обидві *sp* – гібридизовані орбіталі атома вуглецю скеровані під кутом 180° . π – електронна густина потрійного зв'язку має циліндричну симетрію відносно лінії сполучення ядер чотирьох атомів. На відміну від подвійного зв'язку, 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 карбону 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 карбонових 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 (ціанідну) кислоту, тощо.

Хімічні властивості алкінів

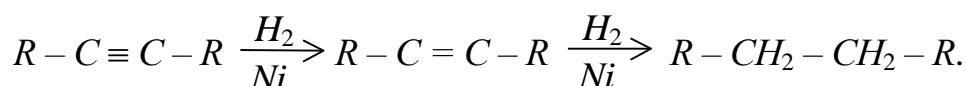
Отже для алкінів характерні реакції приєднання і, крім того, вони здатні заміщувати атом Гідрогену біля карбонового атома з потрійним зв'язком, тому що алкіни мають кислотні властивості і відносно високу рівноважну кислотність:



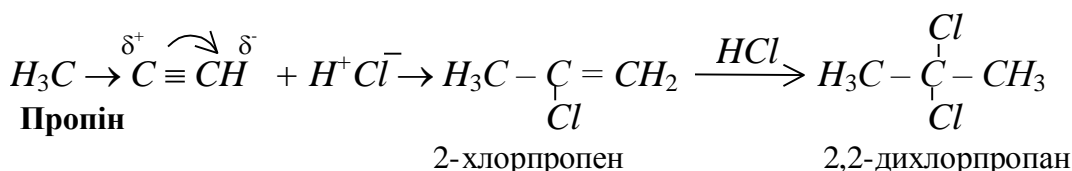
Реакції приєднання

Приєднання відбувається в дві стадії. Спочатку утворюються сполуки етиленового ряду, а потім насичені вуглеводні або їх похідні

Гідрування:

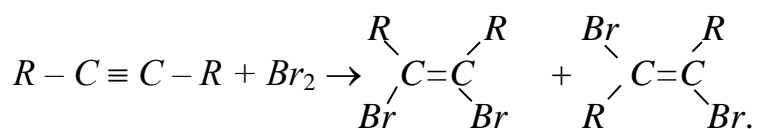


Приєднання гідрогенгалогенів:



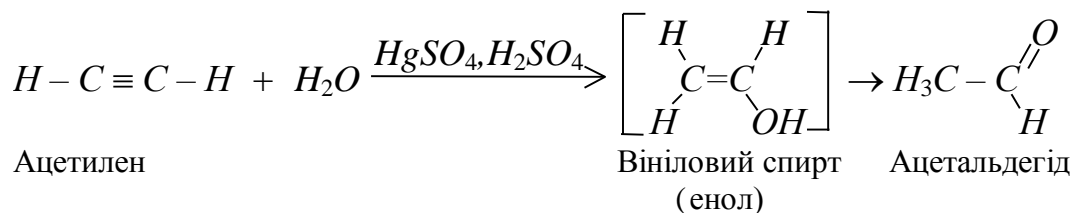
Приєднання відбувається за правилом Марковникова. Спочатку утворюються вінілгалогеніди, а потім гемінальні дигалогеналкани.

Галогенування

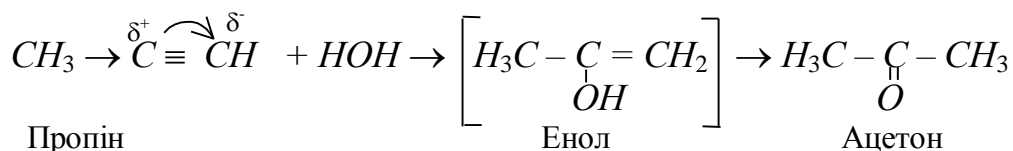


Приєднання нуклеофільних реагентів (H_2O , $R-OH$, $R-COOH$, HCN):

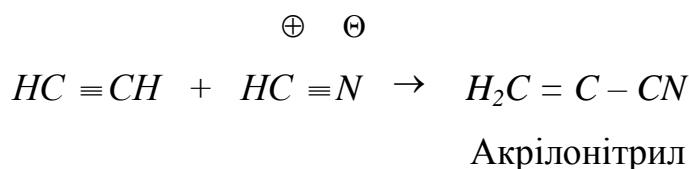
а) **реакція Кучерова** (гідратація). Приєднання води ацетиленових сполук теж відбувається в дві стадії. Спочатку утворюється нестійкий енол, який відразу ж ізомеризується в карбонільну сполуку:



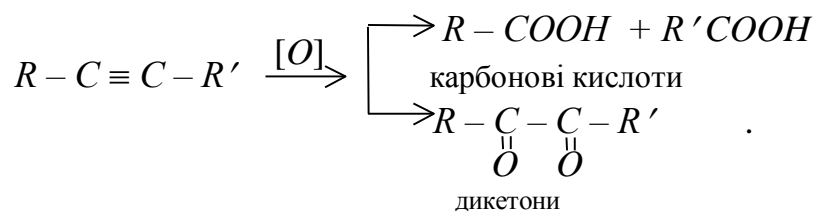
Приєднання води відбувається за правилом Марковникова:



б) приєднання синильної (ціанидної) кислоти



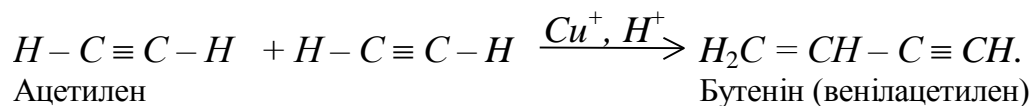
Реакції окисації:



М'яке окиснення відбувається з утворенням дикетонів, а жорстке – з розривом потрійного зв'язку та утворенням суміші карбонових кислот.

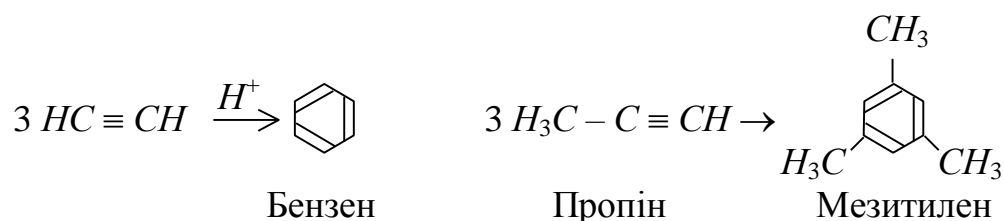
Димеризація, циклотримеризація

За наявності купрум (I) хлориду і амоній хлориду в хлоридній кислоті ацетилен лінійно полімеризується:



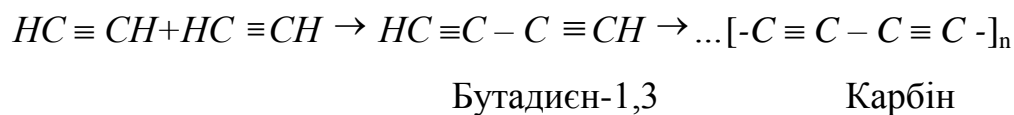
Ця реакція має велике промислове значення, оскільки з вінілацетилену шляхом приєднання хлороводню (гідрогенхлориду) добувають 2-хлорбутадиєн – 2,3 (хлоропрен) – мономер для виробництва синтетичного каучуку.

Над нагрітим до 400 °С активованим вугіллям молекули алканів тримеризуються:



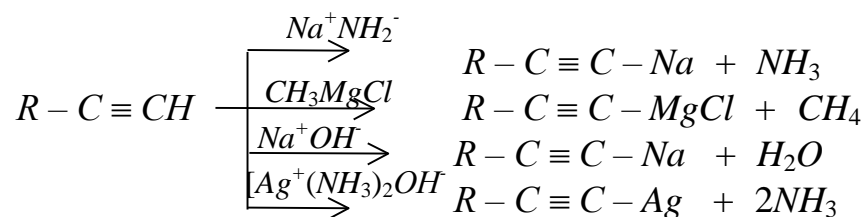
Полімеризація

Каталітичним окисненням поступово отримують бутадиєн – 2,3 і т.д. аж до карбіну:

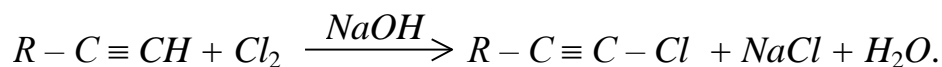


Реакції заміщення

а) утворення ацетиленідів:

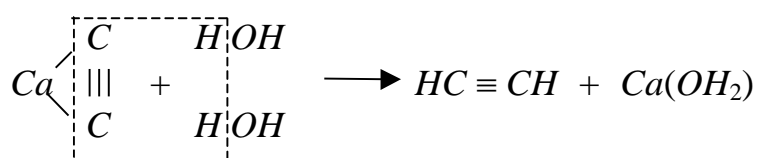


б) галогенування:



Методи добування алкінів

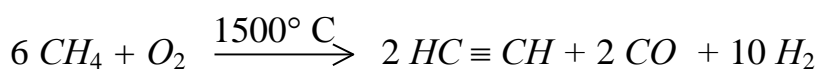
Синтез Вьолера:



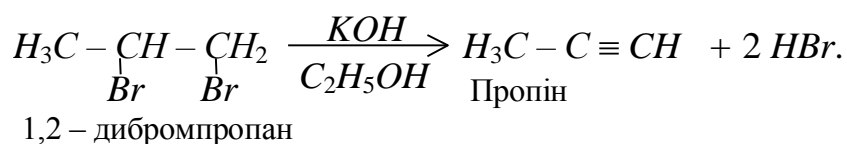
Карбід кальцію

Ацетилен

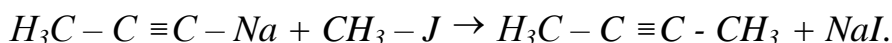
Оксидаційний піроліз метану – промисловий метод:



Дегідрогалогенування віцинальних дигалогеналканів:



Алкілювання ацетиленідів лужних металів:

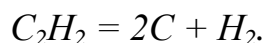


Бутин - 2

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):

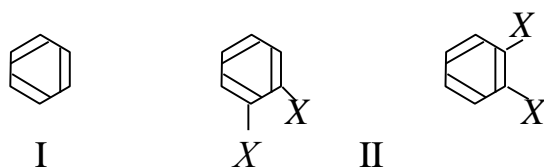


При контакті з бромом, хлором і фтором ацетилен самозаймається. При горінні ацетилену та його гомологів утворюється кіптява, а полум'я сильно світиться.

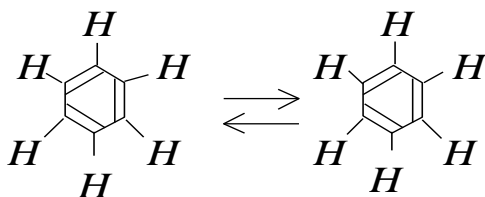
Ароматичні вуглеводні. Будова та хімічні властивості

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* і 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 атомів карбону сполучені між собою σ - зв'язками й замкнені у цикл. Довжини всіх C

– $H \sigma$ - 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. 6.9.а).

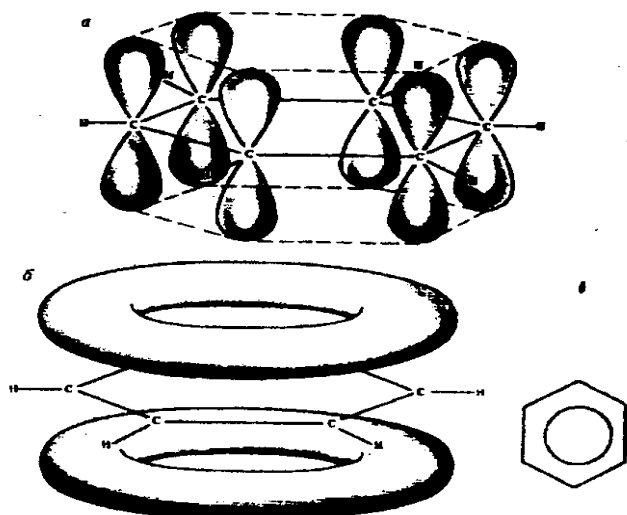
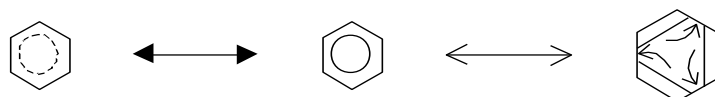


Рисунок 6.9. Схема утворення зв'язків в молекулі бензену

Ці p – електрони в бензені не поєднуються в пари, а є делокалізованими, тобто створюють спільну π – електронну хмару, що рівномірно розподілена по всій молекулі (б), оскільки формулу бензену правильніше зображувати у вигляді рівнобічного шестикутника з вписаною в ньому циклічною π – орбіталлю, що символізує секстет π – електронів (в). 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 ($4n+2$):



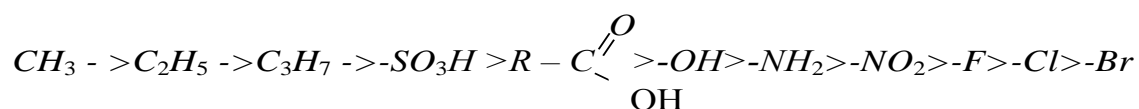
6 π - електронів

- молекула повинна відповідати термодинамічним критеріям – система повинна бути термодинамічно стабільною;
- молекула повинна відповідати фізичним критеріям; тобто повинна мати π -електронний струм (кільцевий струм).

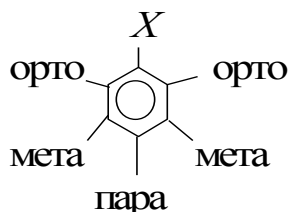
Отже за Гюккелем: Молекула є ароматична, якщо вона є плоским моноциклом, кожен з атомів якого надає одну свою p -орбіталь до загальної замкненої системи, де сумарна кількість електронів дорівнює $4n+2$.

Номенклатура ароматичних вуглеводнів

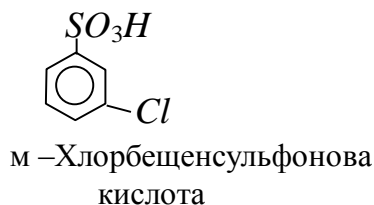
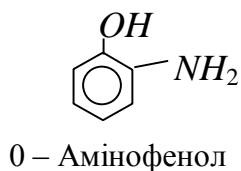
Бензен – це перший член гомологічного ряду ароматичних вуглеводнів. Ароматичні вуглеводні називають за систематичною номенклатурою як заміщені бензену. Для замісників бензену нумерацію починають від “найстаршого” замісника. За пріоритетністю замісники замісники для ароматичних сполук розміщуються в ряд:



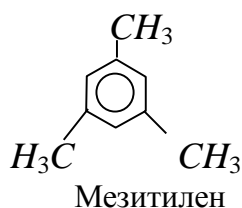
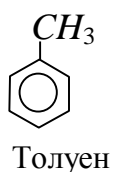
Інша система позначення замісників, яку також визнає IUPAC, заснована на використанні префіксів **орто-** (1,2-), **мета-** (1,3) і **пара-** (1,4), які позначають атоми карбону бензенового ядра відносно C – атома, який має пріоритетний замісник.



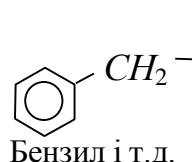
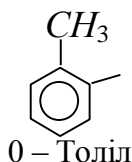
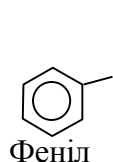
Префікси записують часто у скороченому вигляді, буквами: *o-*, *m-*, *p-*, наприклад:



Деякі історичні назви ароматичних вуглеводнів затверджено номенклатурою IUPAC, наприклад:



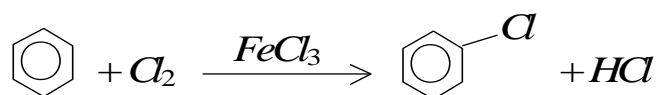
Радикали ароматичних вуглеводнів мають назви:



Хімічні властивості ароматичних сполук

Бензен може вступати у реакції: заміщення, приєднання, у реакції, що супроводжуються розривом бензольного кільця.

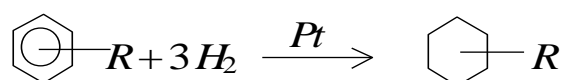
4. **Галогенування.** За наявності каталізаторів ($Fe^{3+}, Al^{3+}, Sb^{3+}$) галогени заміщують атом Гідрогену в бензеновому ядрі:



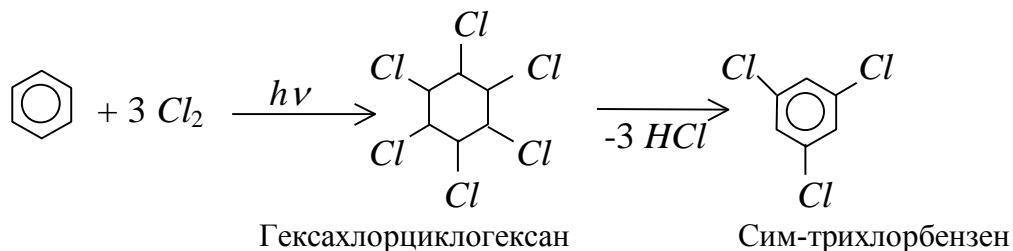
Реакції приєднання

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:

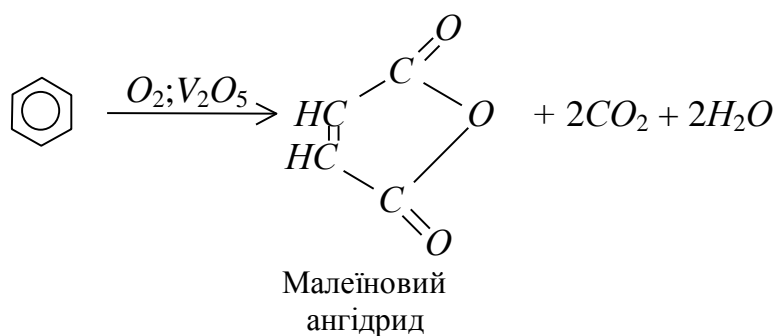


Хлор і бром приєднуються до бензену при УФ – опромінюванні за відсутності каталізаторів:

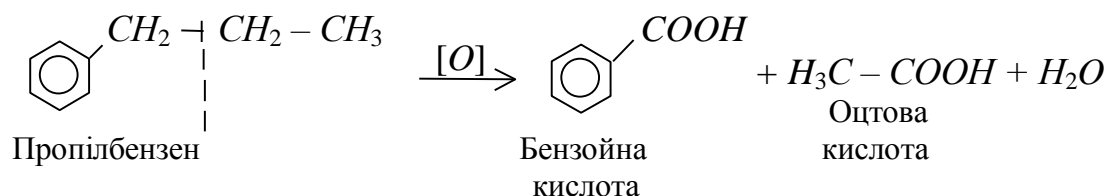


Реакції окисації

За звичайних умов бензен стійкий до дії окисників. Бензен не знебарвлює водний розчин калій перманганату навіть при тривалому нагріванні. Лише при нагріванні його за наявності каталізатора відбувається часткове окиснення до малеїнового ангідриду:

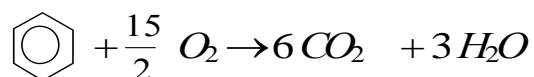


Гомологи бензену, на відміну від бензену, легко окиснюються до карбонових кислот, причому, незалежно від довжини бічного карбонового ланцюга, карбоксильна група кислоти, що утворюється, завжди сполучена з бензеновим ядром:



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:



Вони мають ті властивості, що і бензен та його гомологи.

Галогенопохідні вуглеводнів

Галогенопохідні вуглеводнів – це найпростіші похідні вуглеводнів, в яких один або кілька атомів гідрогену заміщені на галогени.

Класифікація галогенопохіднів вуглеводнів:

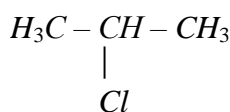
За будовою карбонового радикалу:

- а) насичений – галогеналкани та циклоалкани;
- б) ненасичений – галогеналкени та галогеналкіни;
- в) ароматичний – галогенарени.

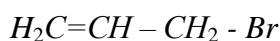
За кількістю атомів галогену: моно-, ди-, три-...

Номенклатура та ізомерія

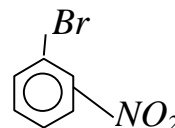
За систематичною номенклатурою назви галогеновуглеводнів утворюють за назвою **відповідного алкану**, позначаючи в префіксі назву галогену та номер карбонового атома, сполученого з цим галогеном.



2-Хлорпропан



3-Бромпропен-1



3-Нитро-бромбензен

Також поширені тривіальні назви, наприклад: $CHCl_3$ – хлороформ, $CHBr_3$ – бромоформ, CCl_4 – чотирьохлористий карбон та інш.

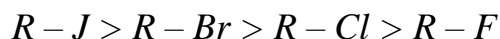
Галогеновуглеводням властиві всі види ізомерії: структурна, геометрична, позиційна та інш.

Будова та реакційна здатність

Властивості галогенопохідних значною мірою залежать від карбонового скелету та природи галогену. Разом із збільшенням довжини ланцюга та молекулярної маси атома галогену збільшуються температури кипіння галогеналканів і, водночас, із збільшенням ступеня розгалуженості карбонового ланцюга температура кипіння зменшується. Алкілгалогеніди нерозчинні у воді, можливо тому, що вони не утворюють водневих зв'язків, але розчинні в більшості орга-

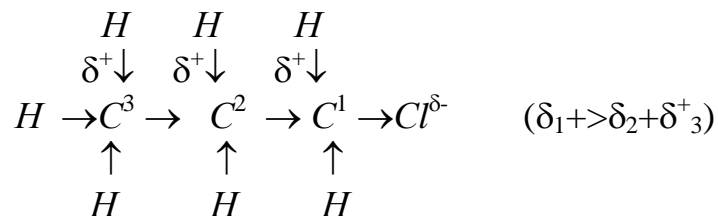
нічних розчинників. Вони мають специфічний, трохи солодкуватий запах. Велика кількість цих сполук токсична.

Реакційна здатність галогенідів з однаковими карбоновими радикалами зменшується в ряду:



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 Карбон. Тому електронна пара зв'язку $C \rightarrow Hal$ значно зміщена до атома галогену. Внаслідок цього зв'язок поляризується і атом галогену має заряд δ^- , а атом карбону – заряд δ^+ .

Поляризація зв'язку $C \rightarrow Hal$ передається на сусідні $C-C$ і $C-H$ зв'язки. Внаслідок цього електронна густина цих зв'язок зміщується в бік атома галогену:

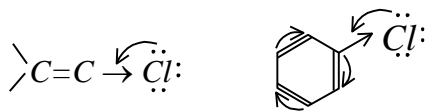


Отже, атом галогену в молекулах галогеналканів виявляє негативний індукційний ефект ($-I$), який затухає в міру віддалення від цього атома.

Хімічні властивості галогеновуглеводнів

Для галогенопохідних насичених вуглеводнів найхарактернішими є реакції заміщення галогену (S – реакції) і реакції відщеплення галогеноводнів (E – реакції). Висока полярність зв'язків $C-Hal$ зумовлює високу реакційну здатність галогеналканів.

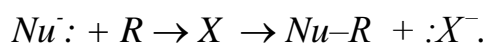
Навпаки, якщо галогеновий атом сполучений з sp^2 – гібридизованим атомом (вінілгалогеніди та галогенарени)



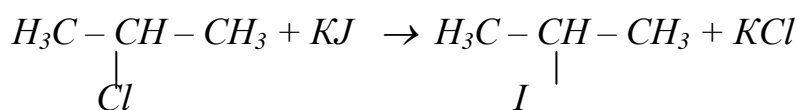
крім $-I$ -ефекту галогенового атома, спостерігається кон'югація неподіленої електронної пари галогену з π -електронами подвійного зв'язку або π -електронами бензенового ядра ($+M$ -ефект). При цьому зв'язок $C-Hal$ скорочується й зміцнюється, тому для таких сполук реакції заміщення утруднюються.

Нуклеофільне заміщення

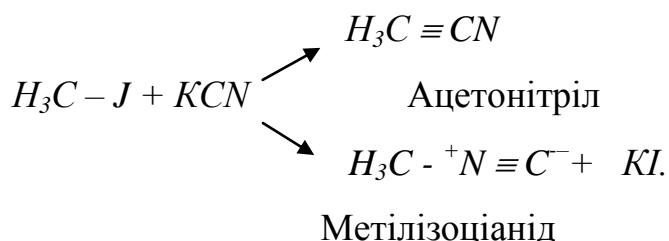
Більшість реакцій галогеноалканів відбувається з розривом $C-Hal$ -зв'язку. Нуклеофільне заміщення є типовим для галогеналканів:



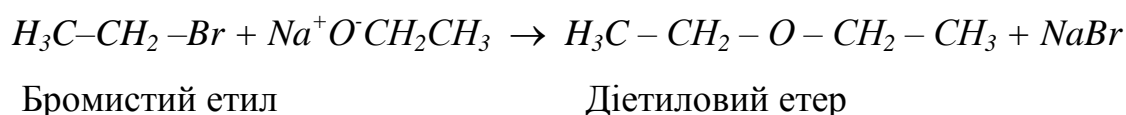
Заміщення галогену йде з первинними галогеналканами й значно гірше з вторинними й третинними:



утворення нітрилів та ізонітрилів

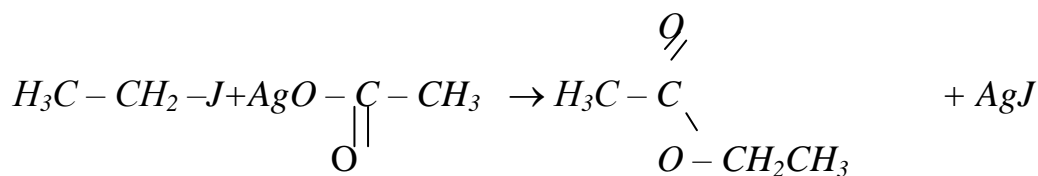


Взаємодія з алкоголями з утворенням етерів:

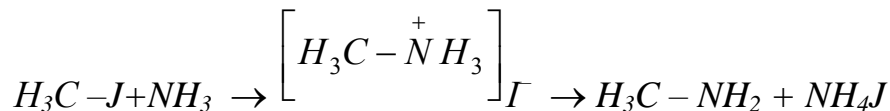


Утворення естерів

Ці реакції добре йдуть між галогеналканами й натрієвими або срібними солями карбонових кислот:

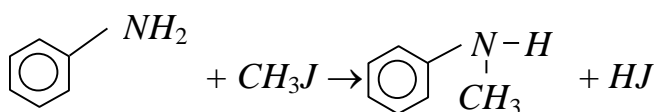


Алкілювання амоніаку та амінів.



Метиламоній - Метиламін

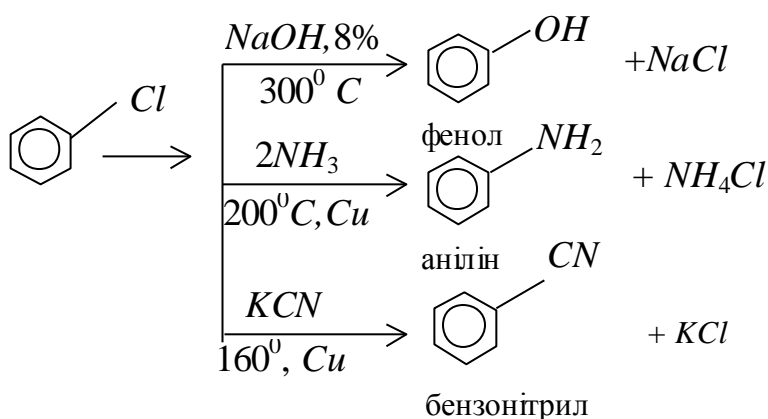
йодид



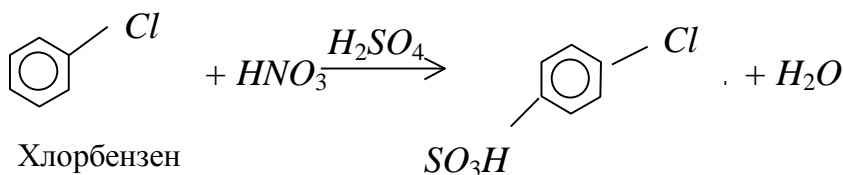
Анілін

N-Метиланілін

Галогеноарени вступають до реакції S_N в жорстких умовах:



Для галогенарканів найбільш характерні реакції заміщення S_E по бензеновому кільцю, наприклад:



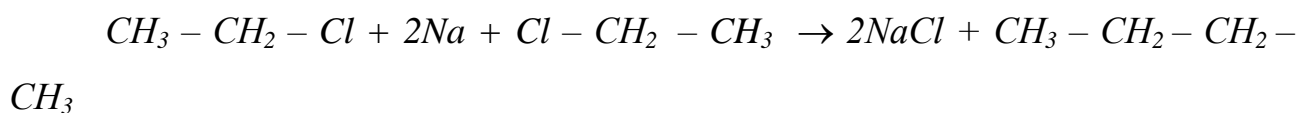
Хлорбензен

SO_3H

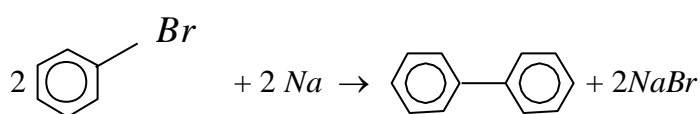
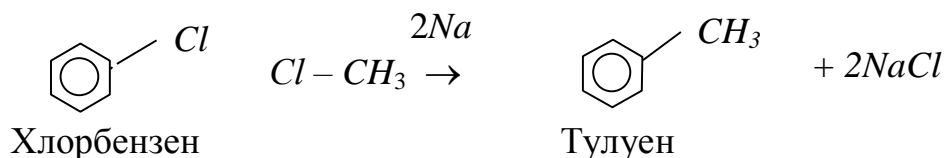
n - Хлор-бензен-сульфо кислота

Взаємодія з металами

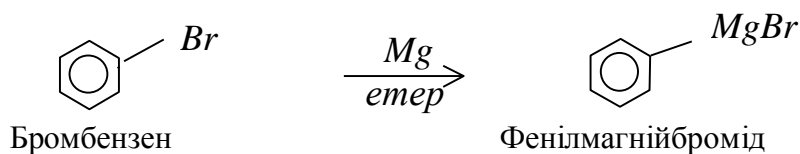
Реакція Вюрца. Реакція утворення насичених вуглеводнів при взаємодії з металевим натрієм:



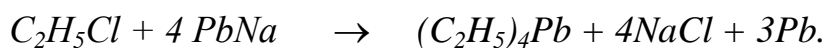
Реакція Вюрца – Віттіга. Взаємодія сумішей галогеноалканів і галогенаренів з металевим натрієм – різновид реакції Вюрца:



Утворення реактивів Гриньяра:



Крім магнійорганічних сполук в органічному синтезі використовують й інші металорганічні сполуки, деякі з них отруйні й легко самозаймаються.



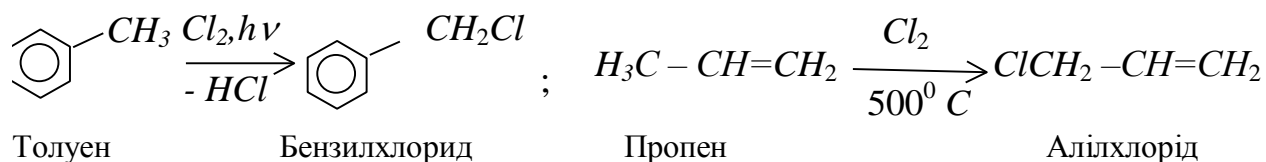
Тетраетилсвинець

Тетраетилсвинець (ТЕС) $(C_2H_5)_4Pb$.

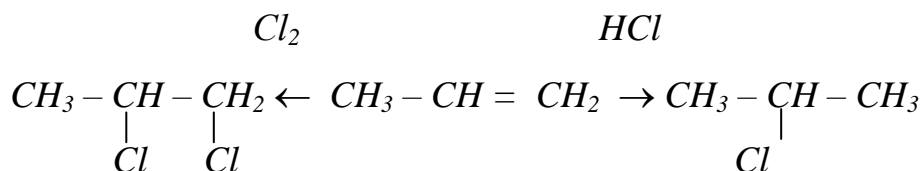
ТЕС використовують як антидетонатор до моторного пального, він міститься в етильованому бензині. Це надзвичайно отруйна речовина (уражає нервову систему), що обмежує сферу її використання.

Методи добування галогенпохідних

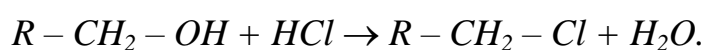
а) пряме галогенування алканів або алкенів



б) приєднання галогенів (або HHal) до ненасичених сполук:

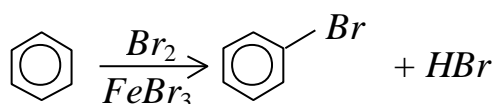


в) заміщення гідроксильної групи спиртів на галоген



(Для заміщення також використовують такі реагенти: PCl_3 ; PCl_5 ; SOCl_2);

г) галогенування аренів:



Контрольні запитання

1. Дайте визначення поняттю вуглеводні.
2. Наведіть скорочені структурні формули метану, етану, пропану.
3. Дайте визначення поняттю «насичені вуглеводні» або «парафіни».
4. Дайте визначення поняттям «гомологічний ряд», «гомолог», «гомологічна різниця», «карбоневий скелет», «функціональна група».
5. Дайте визначення поняттям «первинний», «вторинний», «третинний», «четвертинний» атом Карбону.
6. Які реакції найбільш характерні для алканів (заміщення або приєднання).
7. Наведіть рівняння реакції постадійного хлорування метану.
8. Які реакції найбільш характерні для алкінів та алкенів.
9. Дайте визначення поняттю арили.

10. Наведіть загальну молекулярну формулу алкенів або олефінів.
11. Сформулюйте правило В. В. Марковникова.
12. Наведіть рівняння реакції полімеризації пропену.
13. Сформулюйте правило Зайцева.
14. Наведіть рівняння реакції Кучерова (на прикладі гідратації ацетилену).
15. Дайте визначення поняттю „ароматичні сполуки”.
16. Дайте визначення поняттю „ароматичний зв'язок”.
17. Сформулюйте правило Гюккеля (правило „ароматичності” сполук).
18. Перелічіть ознаки ароматичності сполук.
19. Наведіть рівняння реакції Вюрца (взаємодія хлор пропану з металевим натрієм).

Тестові завдання

1. Вкажіть загальну молекулярну формулу алканів:
 - A. C_nH_{2n+2}
 - B. C_nH_{2n-2}
 - C. C_nH_{2n}
 - D. C_nH_{n+2}
2. Вкажіть структурну формулу «гомологічної різниці»:
 - A. $-CH_2-$
 - B. $-CH_3-$
 - C. $-CH_2-CH_2-$
 - D. $-CH\equiv CH-$
3. Вкажіть тип гібридизації атома Карбону в молекулах насичених вуглеводнів:
 - A. sp
 - B. sp^2
 - C. sp^3
 - D. sp^5
4. Назвіть прізвище автора реакції нітрування алканів:

- A. О. М. Бутлеров
- В. М. І. Коновалов
- С. В. В. Марковников
- Д. Д. І. Менделєєв

5. Вкажіть тип гібридизації атома Карбону у алкенах:

- A. sp^3
- В. sp
- С. sp^2
- Д. sp^5

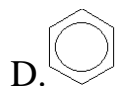
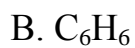
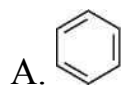
6. Вкажіть загальну формулу алкінів:

- A. C_nH_{2n}
- В. C_nH_{2n+2}
- С. C_nH_{2n-2}
- Д. C_nH_{n-2}

7. Вкажіть тип гібридизації атома Карбону у алкінах:

- A. sp
- В. sp^5
- С. sp^2
- Д. sp^3

8. Наведіть структурну формулу (А. Кекуле) бензину:



9. Вкажіть тип гібридизації атома Карбону у бензині:

- A. sp
- В. sp^3
- С. sp^2

D. s^2p^2

10. Які реакції характерні для бензену та його похідних:

A. Електрофільного заміщення (S_E)

B. Нуклеофільного заміщення (S_N)

C. Нуклеофільного приєднання

D. Електрофільного приєднання

11. Які реакції характерні для галогенопохідних насичених вуглеводнів:

A. Заміщення галогену (S – реакції)

B. Відщеплення галоген оводнів (E – реакції)

C. S – реакції і E – реакції

D. Реакції приєднання

6.3. ОКСИГЕНОВМІСНІ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ

Теоретичні питання:

Загальна характеристика оксигеновмісних сполук. Фізичні та хімічні властивості спиртів та фенолів. Властивості фенолів. Властивості альдегідів і кетонів. Вуглеводи. Властивості карбонових кислот та їх похідних.

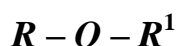
Загальна характеристика оксигеновмісних сполук

Оксигеновмісні 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 .

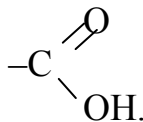
До оксигеновмісних сполук відносяться:

Спирти – похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або кілька атомів гідрогену заміщені на відповідну кількість гідроксильних груп – **ОН**. Спирти називають ще *алкоголями*.

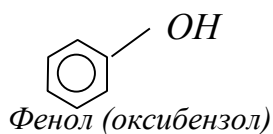
Прості ефіри (етери) – це сполуки, у молекулах яких два вуглеводневі радикали сполучені між собою атомом Оксигену. Загальна формула етерів:



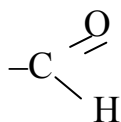
Карбонові кислоти – органічні сполуки, у складі молекул яких міститься одна або кілька карбоксильних груп:



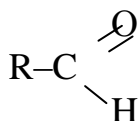
Феноли – органічні сполуки, які містять гідроксильну групу, безпосередньо сполучену з атомом Карбону бензольного ядра:



Альдегіди і кетони – це клас органічних полук, молекули яких містять **карбонільну групу** $>C=O$ (оксогрупу). Альдегіди мають функціональну альдегідну групу



Молекули альдегідів описуються загальною формулою



у якій R – атом Гідрогену або вуглеводневий радикал.

Загальна формула кетонів $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$. В кетонах атом Карбону карбональної групи сполучений з двома вуглеводними радикалами, які можуть бути однаковими або різними.

Фізичні та хімічні властивості спиртів та фенолів

З великої різноманітності спиртів розглянемо властивості двох важливих класів органічних сполук - насичених спиртів і фенолів.

Залежно від будови вуглеводневого радикалу, розрізняють:

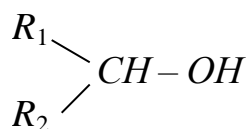
- а) насичені ;
- б) ароматичні спирти.

Залежно від кількості гідроксогруп – одноатомні, двоатомні, триатомні і багатоатомні спирти.

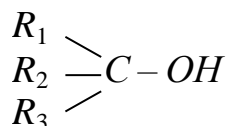
Залежно від атома Карбону, з яким сполучена гідроксильна група

а) первинні $R - CH_2OH$

б) вторинні



в) третинні спитри



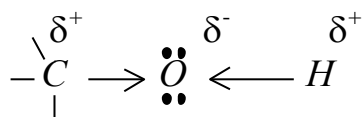
Номенклатура та ізомерія спиртів

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:



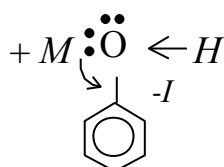
Найпростіша ароматична сполука, що містить гідроксил повинна б була мати назву бензенол, проте її тривіальна назва фенол закріплена правилами ІУРАС.

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 гетеролітичного розриву. На атомах Карбону та Гідрогену утворюється частковий позитивний заряд. Внаслідок цього спиртам властиві реакції заміщення гідроксиду і атома Гідрогену.

У молекулах фенолів вплив функціональної групи здійснюється також через позитивний мезомерний ефект (+*M*) гідроксила. При цьому зв'язок **C – O** скорочується, зменшується його полярність і здатність до заміщення групи – **ОН**.

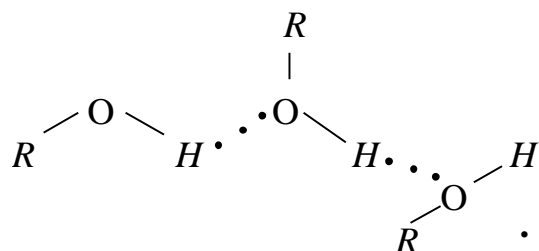


У молекулі фенолу електронна густина на атомі Гідрогену також зменшується внаслідок + *M* – ефекту . Внаслідок цього збільшується рухливість атома гідрогену, що зумовлює збільшення кислотних властивостей фенолів порівняно до спиртів.

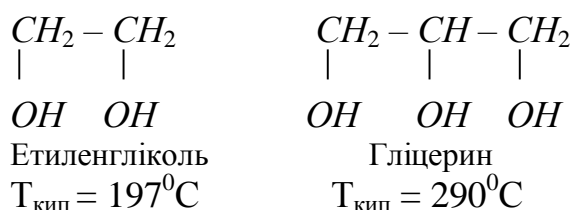
Насичені одноатомні спирти нерозгалуженої будови, які містять від 1 до 11 карбонових атомів, за нормальних умов – рідини. Вищі спирти, починаючи з **C₁₂** – тверді речовини. Фенол також є твердою речовиною, яка має специфічний запах. Температури кипіння спиртів є значно вищими, ніж температури кипіння вуглеводнів або галогенпохідних, що мають таку ж саму кількість карбонових атомів.

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:



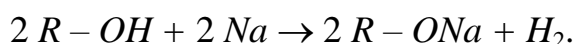
Багатоатомні спирти мають високі температури кипіння, вони порівняно добре розчинюються у воді.



Хімічні властивості спиртів

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.

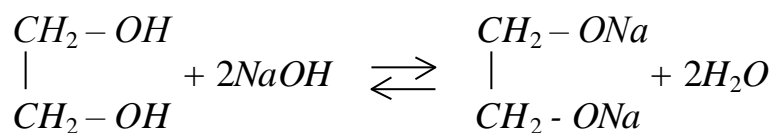
Спирти реагують з лужними металами з утворенням солей – **алкоголятів**:



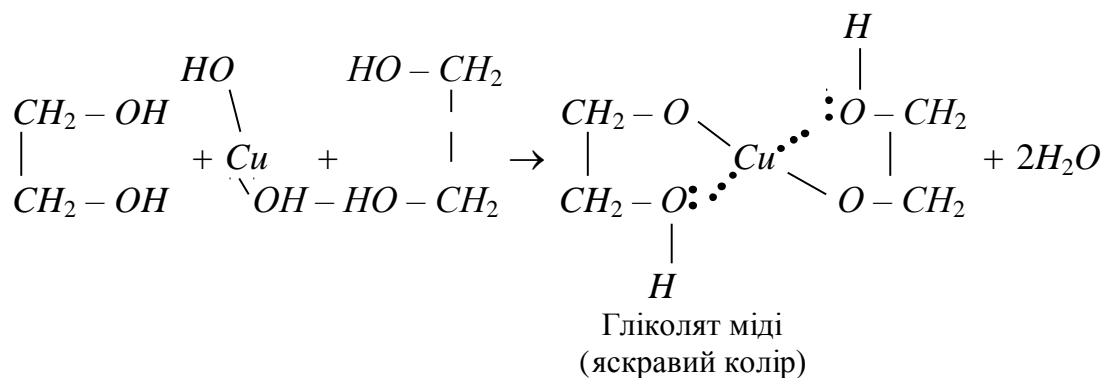
Алкоголяти легко розкладаються водою:



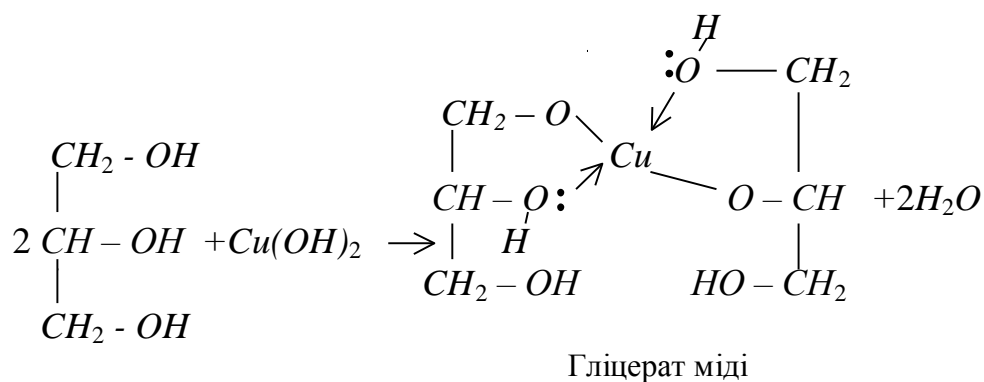
Кислотні властивості гліколей (двоатомних спиртів) більші за кислотні властивості одноатомних спиртів через те, що, внаслідок негативного індукційного ефекту (-I) одна гідроксильна група відтягує від іншої електронну густину, тому й гліколі взаємодіють не тільки з лужними металами, але й з лугами з утворенням солей – **гліколятів**.



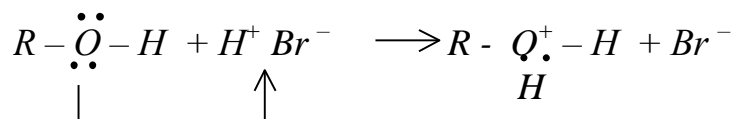
До того ж будова 1,2 – гліколів сприяє утворенню комплексних сполук з гідроксидами важких металів:



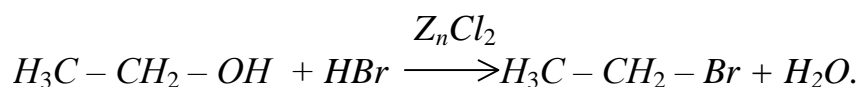
Кислотні властивості гліцерину виражені ще сильніше, ніж в одно – та двохатомних спиртів. Ступінь дисоціації його в 10 разів більший, ніж метилового спирту. Тому гліцерин також легко утворює гліцерати як з лужними металами, так і з лугами та гідроксидами феруму, купруму, кальцію, барію та інш. Нерозчинний у воді купрум(II) гідроксид розчиняється з утворенням комплексної сполуки яскраво-синього кольору. Ця реакція є якісною на багатоатомні спирти, у яких гідроксильні групи знаходяться біля сусідніх атомів Карбону. Одноатомні спирти з $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не взаємодіють.



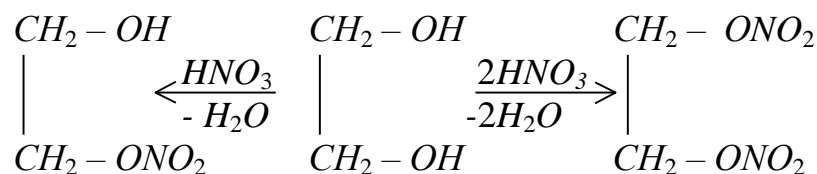
Унаслідок наявності неподіленої електронної пари на оксигеновому атомі гідроксильної групи, спирти здатні виявляти слабкі основні властивості. При дії сильних кислот вони перетворюються на більш–менш стабільні алкілоксонієві сполуки:



За наявності водовіднімаючих засобів спирти реагують з галогенводнями з утворенням галогенідів:

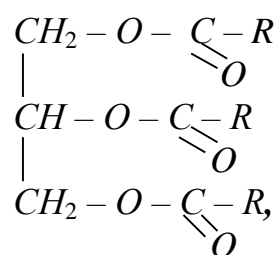


Спирти реагують з мінеральними та органічними кислотами. Продуктами такої взаємодії є відповідні естери:



Динітрат використовують як сировину для виготовлення вибухових речовин.

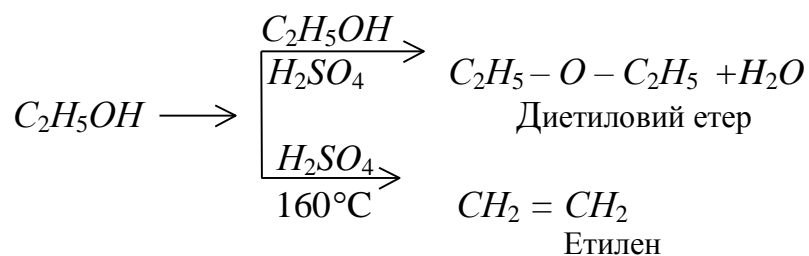
Багатоатомні спирти утворюють з кислотами повні або неповні естери. Наприклад, гліцерин взаємодіє з вищими карбоновими кислотами з утворенням тригліцеридів (*жирів*). Склад та будову жирів можна позначити загальною формулою:



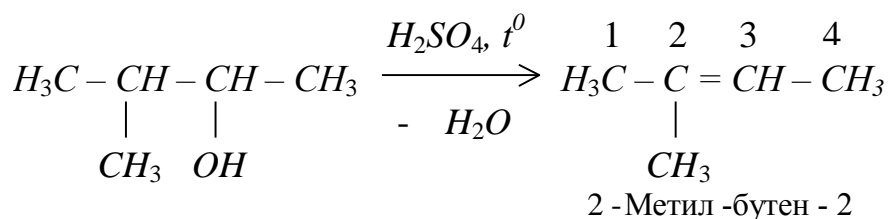
де R – радикали вищих насичених і ненасичених монокарбонових кислот, наприклад, стеаринової, олеїнової (масло оливи), ліноленої (льняна олія). У природних жирах залишки кислот мають, головним чином, нерозгалужений карбоновий ланцюг та парну кількість карбонових атомів. Гліцериди ненасичених високомолекулярних кислот за певних умов здатні до **самозаймання**. Згідно з пероксидною теорією А.Н.Баха, такі речовини окиснюються 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.

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_u)**, яке показує, скільки грамів йоду приєднується в певних умовах до 100 грамів масла. Якщо $I_u < 50$ – масло не схильне до самозаймання, а якщо $I_u > 50$ – схильне.

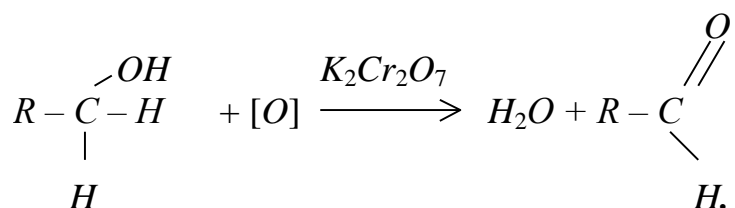
При дії водовіднімаючих засобів, в залежності від умов, спирти можуть утворювати прості ефіри (етери) або ненасичені сполуки:



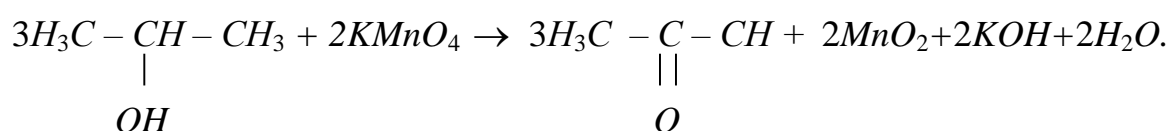
У 1875 р. О.М. Зайцев з'ясував, що при відщеплюванні води від спиртів утворюються найбільш алкільовані заміщені етиленові вуглеводні – **правило Зайцева**:



Одноатомні спирти окиснюються за кімнатної температури такими окисниками, як KMnO_4 та хромова суміш. Первинні спирти окиснюються до альдегідів:



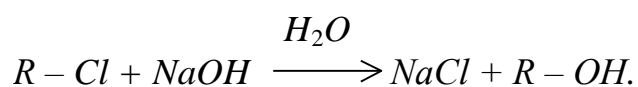
Вторинні спирти при окисненні перетворюються на кетони:



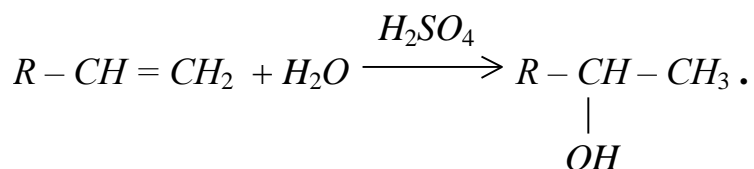
Методи добування спиртів

До основних методів одержання спиртів відносять такі:

1. Гідроліз галогеналканів:

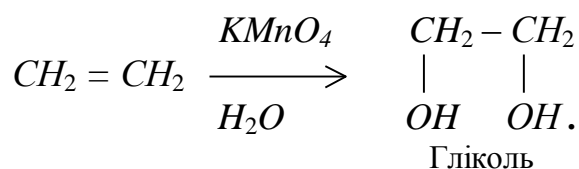


2. Гідратація алкенів:

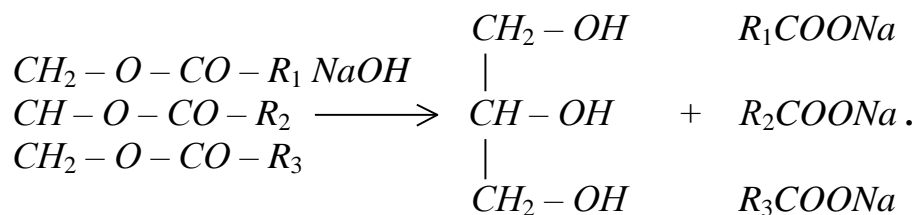


Реакція здійснюється за правилом Марковникова.

3. Гліколі отримують окисненням водним розчином калій перманганату:

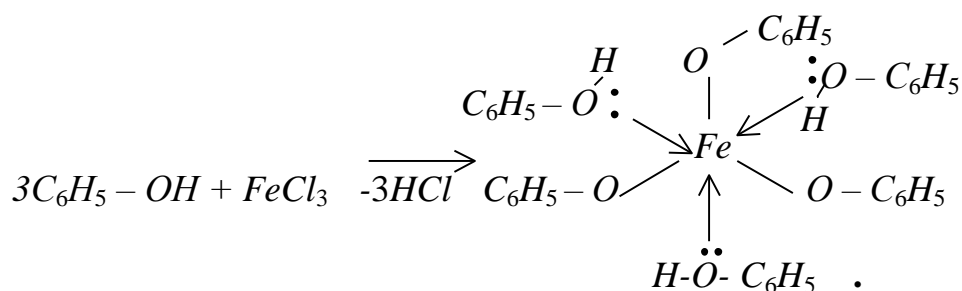


4. Гліцерин добувають омиленням жирів – взаємодією естерів гліцеринів з водним розчином лугу. При цьому утворюється гліцерин і суміш солей жирних кислот, які називаються *милами*:



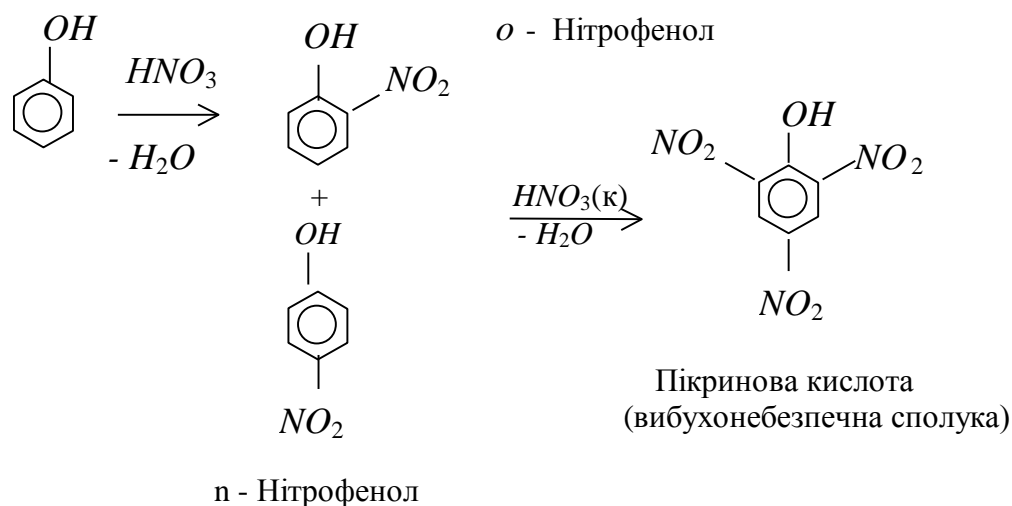
Вастивості фенолів

Феноли мають більш виражені кислотні властивості, ніж дво- та трьохатомні спирти, тому вони реагують з сіллю – ферум (III) хлоридом. Ця реакція є якісною на феноли:



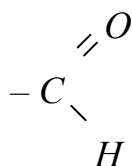
Водний розчин забарвлюється на фіолетово-червоний колір, унаслідок утворення комплексного ферум феноляту.

Для фенолів також характерні реакції електрофільного (S_e) заміщення по бензеновому кільцю, наприклад, нітрування:

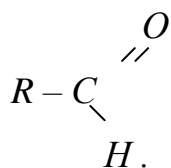


Властивості альдегідів і кетонів

Альдегіди і кетони – це клас органічних сполук, молекули яких містять карбонільну групу $>\text{C}=\text{O}$ (оксогрупу). Альдегіди мають функціональну групу:

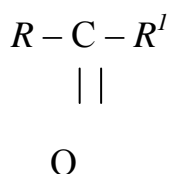


і їх молекули описуються загальною формулою:



В молекулах альдегідів атом Карбону карбонільної групи сполучений з атомом гідрогену і вуглеводневим радикалом.

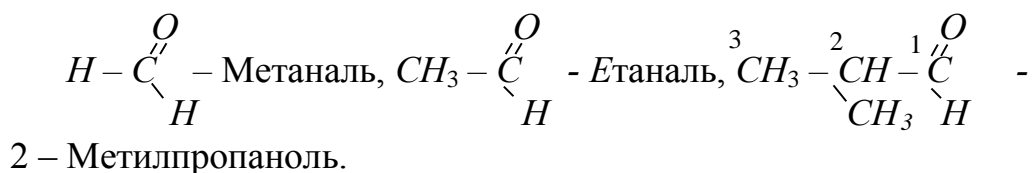
В кетонах атом Карбону карбонільної групи сполучений з двома вуглеводневими радикалами, які можуть бути однаковими або різними. Загальна формула кетонів



Альдегіди і кетони утворюють гомологічні ряди, які можна легко записати, виходячи з загальних формул цих речовин.

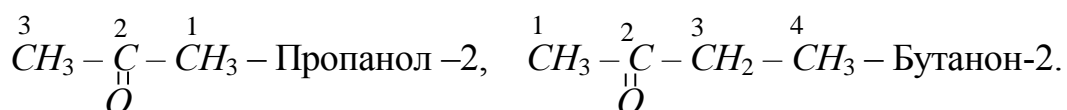
Номенклатура та ізомерія альдегідів та кетонів

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:



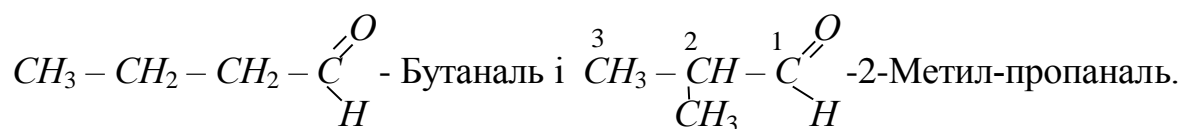
Альдегіди часто називають також за історичними назвами, які походять від назв відповідних карбонових кислот. Наприклад, НСОН – мурашиний альдегід, CH_3CHO – оцтовий альдегід і т.д.

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:

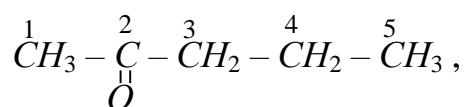


Кетони часто називають також за назвою радикалів, сполучених з карбонільною групою — диметилкетон і т.д. Перший і найважливіший кетон – пропанон, або диметилкетон, має історичну назву *ацетон*.

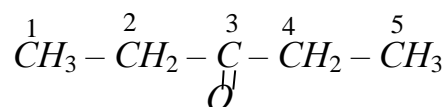
Ізомерія альдегідів пов'язана з розгалуженням карбонового ланцюга радикала і в гомологічному ряду цих сполук починається з четвертого члена ряду:



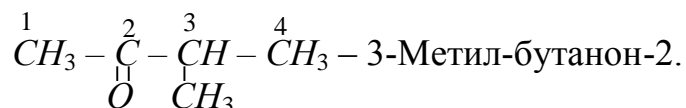
Ізомерія кетонів залежить як від будови алкільних груп-радикалів, так і від положення карбонільної групи в молекулі кетону. Кетон, для якого починається ізомерія, має в своєму складі п'ять атомів Карбону. Серед ізомерів цього кетону:



Пентанон-2



Пентанон-3,



Мурашиний альдегід – газ, наступні гомологи альдегідів – рідини, вищі альдегіди – тверді речовини.

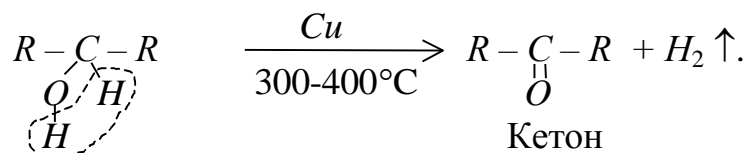
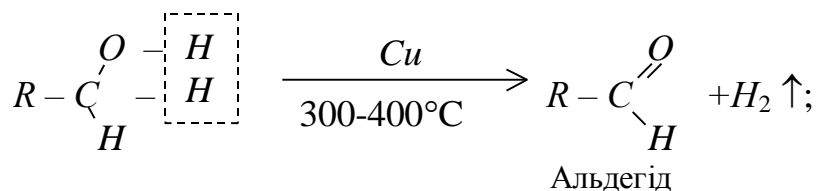
Ацетон і нижчі кетони – рідини, вищі кетони – тверді сполуки. Альдегіди і кетони киплять при значно нижчій температурі, ніж спирти з такою ж кількістю атомів. Це свідчить про те, що альдегіди і кетони, на відміну від спиртів, не є сильно асоційованими речовинами.

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.

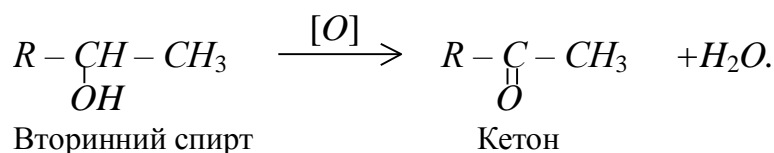
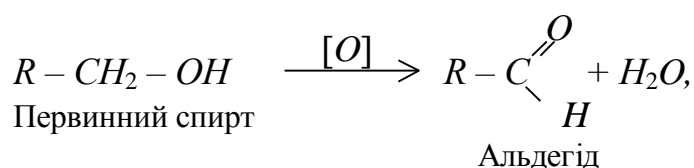
Методи добування альдегідів та кетонів

Дегідрування спиртів

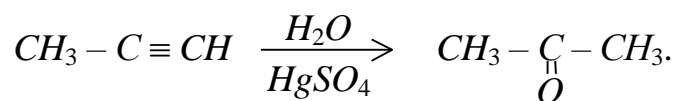
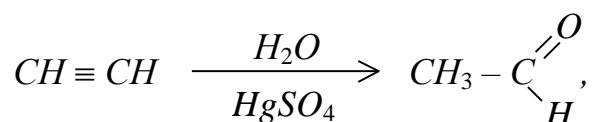
При пропусканні пари спирту над нагрітим каталізатором, наприклад, міддю, від спиртів відщеплюється водень, з первинних спиртів при цьому утворюються альдегіди, з вторинних – кетони.



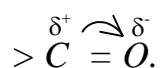
Окиснення спиртів



Гідратацією ацетиленових вуглеводнів (за реакцією Кучерова)



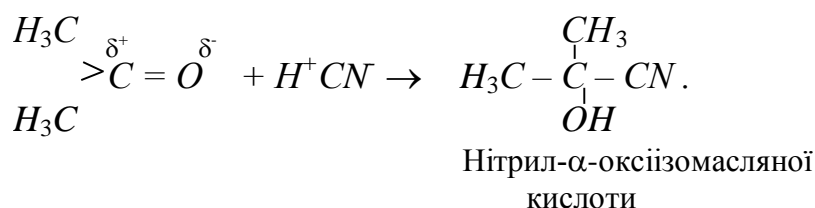
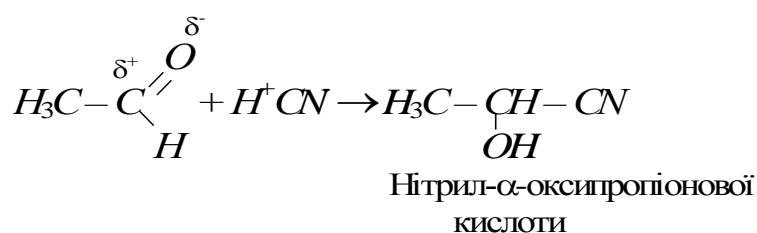
У карбонільній групі $>\text{C}=\text{O}$ між атомом Карбону і атомом Оксигену існує подвійний зв'язок, який за фізичною природою подібний до етиленового подвійного зв'язку $\text{C}=\text{C}$. Цей зв'язок утворений атомами, які великою мірою відрізняються за електронегативністю. Тому електрони π -зв'язку в карбонільній групі зміщуються до більш електронегативного атома Оксигену, внаслідок чого електронна густина на ньому збільшується, а на атомі Карбону – зменшується:



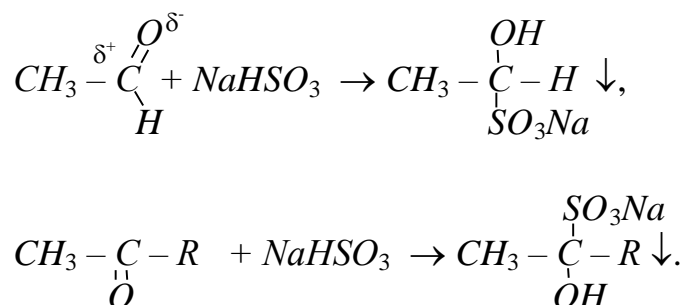
Хімічні властивості альдегідів та кетонів

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.

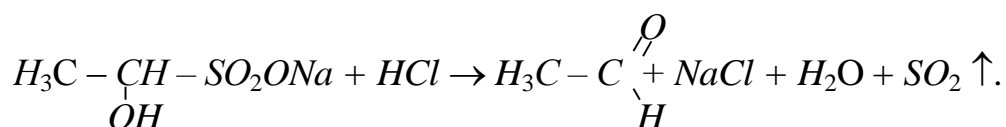
Реакції приєднання альдегідів і кетонів зумовлені наявністю в їх молекулах карбонільної групи, зокрема подвійного зв'язку. Альдегіди і кетони за наявності основних каталізаторів (наприклад, $NaOH$) приєднують синильну(ціанідну) кислоту і утворюють оксинітрили (ціангідрини)



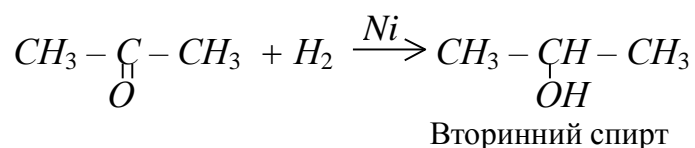
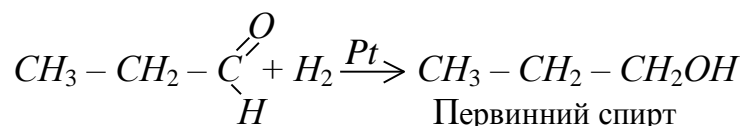
Альдегіди реагують з концентрованим розчином натрій гідрогенсульфіту і утворюють кристалічні гідросульфитні сполуки, нерозчинні у воді.



Реакція з натрій гідрогенсульфітом є якісною на карбонільну групу, використовується також для очистки та виділення альдегідів і кетонів з суміші з іншими речовинами. Гідросульфитні похідні легко розкладаються кислотами і утворюють при цьому ті самі карбонільні сполуки:

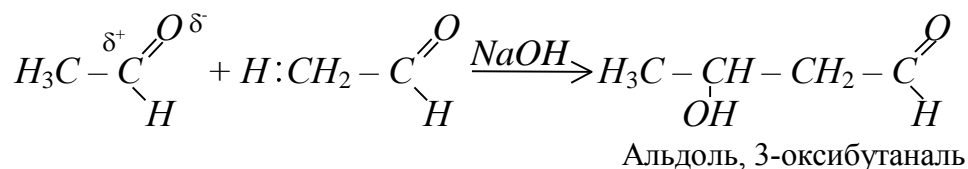


За наявності нікелевих або платинових каталізаторів альдегіди і кетони приєднують водень і відновлюються до спиртів: альдегіди – до первинних спиртів, кетони – до вторинних спиртів:

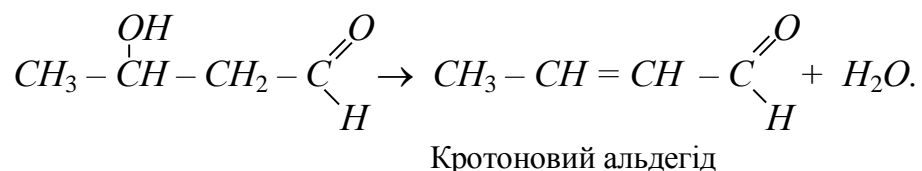


У зв'язку з наявністю в молекулах карбонільних сполук рухливих α -атомів Гідрогену, альдегіди і кетони можуть сполучатися між собою, утворюючи при цьому нові карбон-карбонові зв'язки. Такого типу реакції сполучення називають “реакціями **конденсації**”.

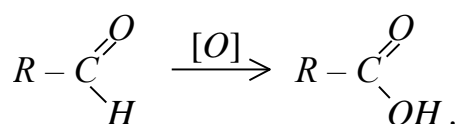
Конденсацію двох молекул альдегідів або кетонів, внаслідок якої утворюються альдегідо- або кетано-спирти, називають “альдольною конденсацією”:



При відщепленні молекули води від гідроксибутаналю утворюється альдегід, який має подвійний зв'язок і назву “кротоновий альдегід”.

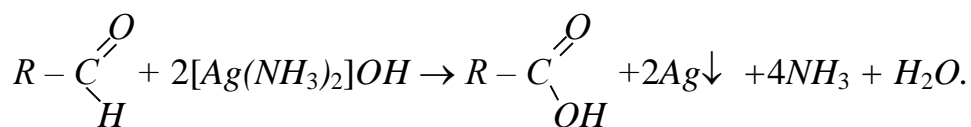


Альдегіди легко окиснюються і перетворюються на відповідні карбонові кислоти. У процесі реакції зберігається кількість атомів Карбону і структура ланцюга, а альдегідна група перетворюється на карбоксильну:

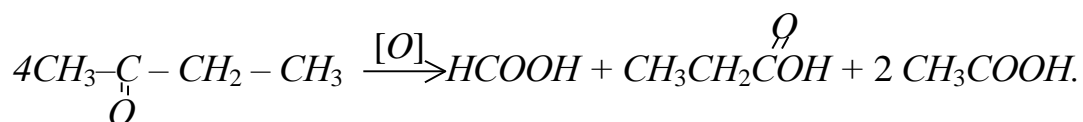


Окисниками можуть бути кисень повітря, а також $KMnO_4$, $[Ag(NH_3)_2] OH$, сполуки купрума (II) та інші.

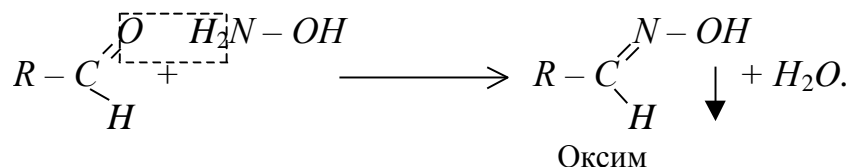
М'яким окисником альдегідів є аміачний розчин аргентум (I) гідроксиду. При слабкому нагріванні альдегіди окиснюються до карбонових кислот, а аргентум відновлюється до металічного і осідає на поверхні скляного посуду у вигляді красивого срібного дзеркала. Тому ця реакція називається “реакцією срібного дзеркала”. Ця реакція є якісною на альдегіди, а також використовується у промисловості для сріблення дзеркал:



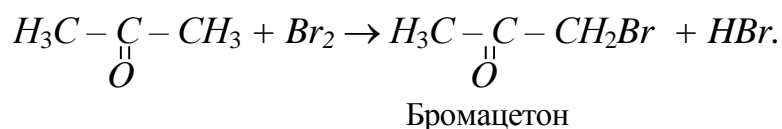
Кетони не дають реакції срібного дзеркала, оскільки важко окиснюються. Окиснення кетонів відбувається в жорстких умовах при тривалому нагріванні з утворенням суміші кислот:



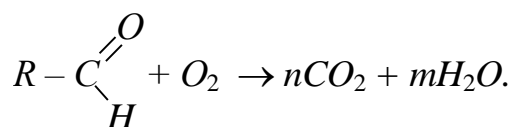
Велике значення мають реакції взаємодії карбонільних сполук з такими похідними аміаку, як гідроксиламін, гідразин, тощо. Внаслідок цих реакцій утворюються, як правило, кристалічні речовини з характерним для кожної карбонільної сполуки температурами плавлення. З гідроксиламіном утворюються речовини, які мають назву “оксими”.



Карбонільна група, як уже зазначалося, сприяє підвищенню активності α -гідрогенових 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 карбон (IV) оксиду 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 аміаком утворюється уротропін. З уротропіну виготовляють вибухові речовини, наприклад гексоген. Спресований уротропін використовують як тверде паливо під назвою “сухий спирт”.

Акролейн ($\text{CH}_2 = \text{CHCHO}$) $T_{\text{кип.}} = 52,7^\circ\text{C}$. Сильно подразнює слизові оболонки очей і дихальних шляхів. Має $T_{\text{всп.}} = 29^\circ\text{C}$. 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 порошу. Ацетон є також вихідним продуктом для синтезу ряду органічних сполук, наприклад, органічного скла.

Вуглеводи

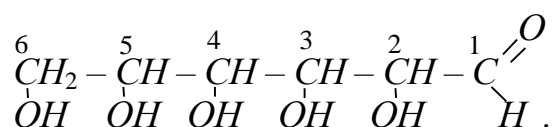
Органічні речовини, які відносять до класу вуглеводів, широко розповсюджені в живій природі. Представниками вуглеводів є виноградний цукор (глюкоза), фруктовий цукор (фруктоза), буряковий і тростинний цукор (сахароза), крохмаль, целюлоза та ряд інших. У результаті процесу фотосинтезу рослинами щорічно на нашій Землеті 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.

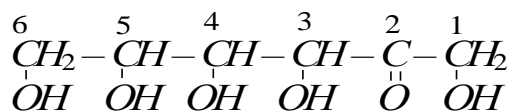
Назву «вуглеводи» запропонував у 1844р. К.Шмідт на тій основі, що ці речовини за складом можна формально розглядати як сполуки вуглецю з водою, наприклад, $C_6H_{12}O_6$, або $6C \cdot 6H_2O$. Тепер добре відомо, що вуглеводи – це не гідрати вуглецю, але стара назва залишилась. Крім того, існують вуглеводи з іншим співвідношенням C , H і O .

Вуглеводи поділяють на дві великі групи: прості вуглеводи або моносахариди (монози), і складні вуглеводи або полісахариди (поліози).

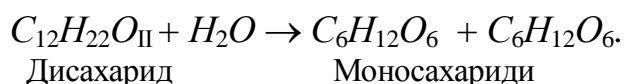
Хімічний склад моносахаридів описується загальною формулою $C_nH_{2n}O_n$. Молекули моносахаридів містять від 4 до 10 атомів Карбону, проте найбільше значення мають моносахариди з 5 і 6 атомами Карбону, тобто пентози $C_5H_{10}O_5$ і гексози $C_6H_{12}O_6$, а з гексоз – *глюкоза* (виноградний цукор) і *фруктоза* (фруктовий цукор). Структурна формула глюкози виведена на основі її хімічних властивостей і має вигляд:



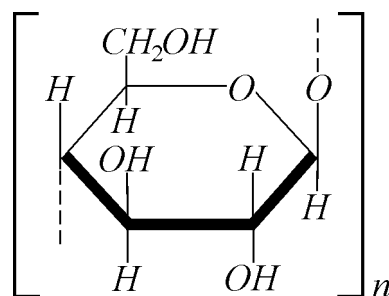
Аналогічно була встановлена хімічна формула фруктози. Вона має будову п'ятиатомного кетону-спирту:



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: $C_{12}H_{22}O_{11}$:



Найбільш поширеним вуглеводом є **целюлоза**. Целюлоза (від лат. Cellula – клітина) або клітковина, є головною складовою частиною оболонок 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.

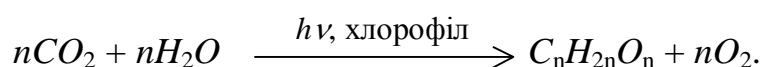
Целюлоза не розчиняється у воді, спирті, ацетоні та інших органічних розчинниках, але добре розчиняється в концентрованому розчині хлориду цинку і аміачному розчині гідроксиду купруму. Розчин целюлози в цьому розчині ви-

користовують 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.

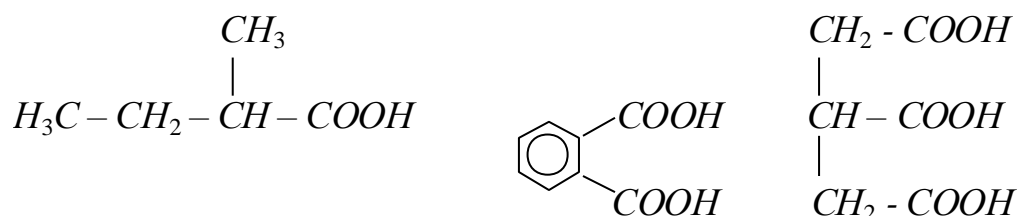
Утворення вуглеводів з CO_2 і води в процесі фотосинтезу можна зобразити загальною схемою:



Фотосинтез має надзвичайно велике значення в житті нашої Землі, 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.

Властивості карбонових кислот та їх похідних

Карбонові кислоти – це похідні вуглеводнів, що містять одну або декілька карбоксильних груп, сполучених з алкільною або арільною групою. За кількістю карбоксильних груп розрізняють моно-, ди-, три та полікарбонові кислоти (одноосновні, двоосновні й т.д.).



Залежно від природи вуглеводневого радикала, зв'язаного з карбоксильною групою, розрізняють аліфатичні (насичені і ненасичені), аліциклічні та арома-

тичні карбонові кислоти. За кількістю карбоксильних груп кислоти поділяють на моно-карбонові, дикарбонові, трикарбонові і полікарбонові.

Виходячи з наведеної будови карбонових кислот, основні їх реакції можна умовно розділити на чотири групи реакцій:

- > за участі зв'язку O—H (кислотні властивості);
- > нуклеофільного заміщення за участі атома Карбону карбоксильної групи;
- > заміщення атомів Гідрогену при α -атомі Карбону;
- > окиснення та відновлення.

Кислотні властивості карбонових кислот зумовлені їх здатністю відщеплювати атом Гідрогену карбоксильної групи у вигляді протона. У водних розчинах карбонові кислоти дисоціюють:

Карбонові кислоти при взаємодії з активними металами, основними оксидами, гідроксидами та карбонатами лужних металів утворюють солі:

Взаємодія зі спиртами (реакція естерифікації). Карбонові кислоти при нагріванні в присутності кислотного каталізатора реагують зі спиртами, утворюючи естери. ця реакція отримала назву реакція естерифікації:

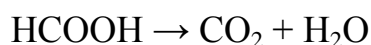
Взаємодія з галогенуючими реагентами (PCl_3 , PCl_5 , PBr_3 , PBr_5 , SOCl_2). При дії на карбонові кислоти фосфор(III), фосфор(V) галогенідів, тіонілхлориду або інших галогенуючих реагентів утворюються галогенангідриди карбонових кислот:

Утворення ангідридів кислот. Карбонові кислоти при нагріванні в присутності водовіднімаючих засобів фосфор(V) оксиду P_2O_5 або трифлуороцтового ангідриду $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ піддаються міжмолекулярній дегідратації з утворенням ангідридів:

Взаємодія з амоніаком і амінами. При обробці карбонових кислот амоніаком, первинними або вторинними амінами утворюються амонієві солі, які при

нагріванні в сухому вигляді (піроліз) відщеплюють воду і перетворюються в амід

Окиснення та відновлення. Монокарбонові кислоти, за винятком мурашиної, досить стійкі до дії окисників. Мурашина кислота легко окиснюється KMnO_4 та іншими окисниками з утворенням карбонатної (вугільної) кислоти, яка розкладається на карбон(IV) оксид і воду:



Монокарбонові кислоти залежно від умов відновлюються до альдегідів або первинних спиртів:

Контрольні запитання:

1. Дайте визначення поняттю „окиснені сполуки”.
2. Дайте визначення поняттю „спирти”.
3. Дайте визначення поняттю „прості ефіри або естери”.
4. Дайте визначення поняттю „карбонові кислоти”.
5. Дайте визначення поняттю „феноли”.
6. Дайте визначення поняттю „альдегіди і кетони”.
7. Вкажіть класифікацію спиртів від будови вуглеводневого радикалу (дві групи). Наведіть приклади (структурні формули).
8. Вкажіть класифікацію спиртів залежно від кількості гідроксогруп (чотири групи). Наведіть приклади (структурні формули).
9. Вкажіть класифікацію спиртів залежно від атома Карбону, з яким сполучена гідроксильна група. Наведіть приклади (структурні формули).
10. Виходячи з електронної будови молекули фенолу поясніть збільшення кислотних властивостей фенолів порівняно до спиртів.
11. Пояснити збільшення температури кипіння спиртів порівняно з вуглеводнями та галогенопохідними вуглеводнів, що мають таку ж саму кількість карбонів атомів.

12. Наведіть скорочені структурні формули етиленгліколю та гліцерину. Назвіть їх за систематичної номенклатурою.
13. Поясніть явище „амфотерності” спиртів, причину „кислотних” і „основних” властивостей спиртів.
14. Поясніть збільшення кислотних властивостей гліколей та тріолоів порівняно з одноатомними спиртами.
15. Наведіть рівняння реакції взаємодії гліцерину з $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Ця реакція є якісною на багатоатомні спирти, у яких OH – групи знаходяться біля сусідніх атомів Карбону, чи ні?
16. Закінчить рівняння реакції:
$$\text{R} - \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{O}}} - \text{H} + \text{H}^+ \text{Br}^- \rightarrow$$
17. Наведіть загальну скорочену структурну формулу тригліцеридів (жирів).
18. Дайте визначення поняттю „мила”. Вкажіть назву реакції утворення мила.
19. Наведіть рівняння якісної реакції на феноли – взаємодії фенолу з FeCl_3 .
20. Дайте визначення поняттю „реакції конденсації” (на основі карбонільних сполук).
21. На прикладі ацетальдегіду напишіть рівняння реакції „ альдольної” та „кротонової” конденсації. Поясніть таку назву реакції.
22. На які групи (їх дві) поділяють вуглеводи.
23. Наведіть класифікацію карбонових кислот в залежності від будови вуглеводневого радикалу. Наведіть приклади (структурні формули).
24. Наведіть класифікацію карбонових кислот в залежності від кількості COOH груп. Наведіть приклади (структурні формули).
25. Дайте визначення поняттю „реакція естерифікації”. Наведіть приклад – рівняння цієї реакції (взаємодія оцтової кислоти з етанолом).
26. Дайте визначення поняттю „дисахариди”. Наведіть структурну формулу целюлози.

Тестові запитання:

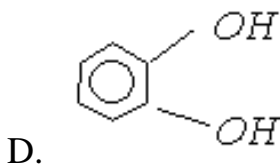
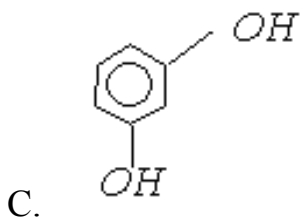
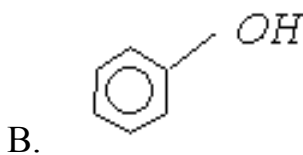
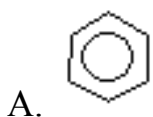
1. Наведіть загальну структурну формулу етерів:

- A. R-O-R'
- B. R-OH
- C. R-COOH
- D. R-COH

2. Наведіть структурну формулу карбоксильної групи:

- A. -OH
- B. $\begin{array}{c} -C=O \\ | \end{array}$
- C. -COOH
- D. -COH

3. Наведіть структурну формулу фенолу (оксибензолу):



4. Наведіть структурну формулу карбонільної групи:

- A. $\begin{array}{c} -C=O \\ | \end{array}$
- B. $\begin{array}{c} -C-OH \\ | \end{array}$

C. $-\text{COOH}$

D. $-\text{C}=\text{O}$
|
H

4. Наведіть структурну формулу функціональної групи альдегідів:

A. $-\text{C}=\text{O}$
|

B. $-\text{C}=\text{O}$
|
H

C. $-\text{C}-\text{OH}$

D. $-\text{COOH}$

6. Вкажіть назву функціональної групи альдегідів:

A. Карбонільна

B. Оксогрупа

C. Альдегідна

D. Карбоксильна

7. Наведіть загальну структурну формулу альдегідів:

A. $\text{R}-\text{C}-\text{H}$
||
O

B. $\text{R}-\text{C}-\text{R}'$
||
O

C. $\text{R}-\text{OH}$

D. $\text{R}-\text{COOH}$

8. Наведіть загальну структурну формулу кетонів:

A. $\text{R}-\text{C}-\text{H}$
||
O

B. $\text{R}-\text{C}-\text{R}'$
||
O

C. R-COOH

D. R-COH

9. Які властивості підтверджує реакція:

..



..

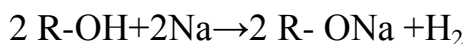
A. Амфотерні

B. Основні

C. Кислотні

D. Кислото – основні

10. Які властивості підтверджує реакція



A. Кислотні

B. Основні

C. Амфотерні

D. Кислото – основні

11. Продуктами окиснення первинних одноатомних спиртів є:

A. Кетони

B. Альдегіди

C. Карбонові кислоти

D. Етери

12. Продуктами окиснення вторинних одноатомних спиртів є:

A. Кетони

B. Альдегіди

C. Карбонові кислоти

D. Етери

13. Вкажіть назву якісної реакції на альдегіди:

A. „Срібного дзеркала”

B. „Мідного дзеркала”

C. Кротонової конденсації”

D. „Конденсації”

14. Вкажіть назву реакції, за якою утворюються вуглеводи:

A. Конденсація

B. Фотосинтез

C. Приєднання

D. Заміщення

15. Наведіть загальну молекулярну формулу моносахаридів:

A. $C_{2n}H_nO_n$

B. $C_nH_{2n}O_n$

C. $C_{2n}H_{2n}O_{n-2}$

D. $C_nH_{2n+2}O_{2n}$

6.4. НІТРОГЕНОВМІСНІ ТА ЕЛЕМЕНТООРГАНІЧНІ СПОЛУКИ

Теоретичні запитання:

Нітросполуки. Їх властивості та застосування. Аміни. Фізичні та хімічні властивості аліфатичних амінів. Амінокислоти як мономери білків. Елементоорганічні сполуки

Нітросполуки. Їх властивості та застосування

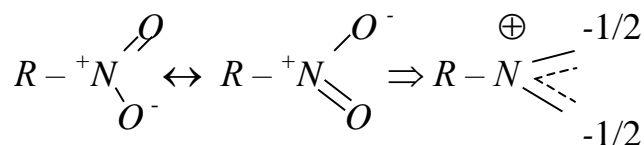
Сполуки, що містять Нітроген, займають особливе місце тому, що вони беруть участь у побудові біополімерів – білків та нуклеїнових кислот, без яких неможливе існування живої матерії.

Нітросполуки - це сполуки, що містять у своєму складі, одну або кілька нітрогруп NO_2 . Нітросполуки можна класифікувати залежно від гібридизації атома Карбону, з яким сполучена нітрогрупа.

Нітроалкани, в свою чергу, поділяють на первинні $R - CH_2 - NO_2$,



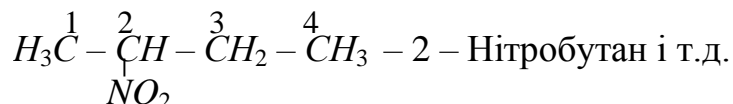
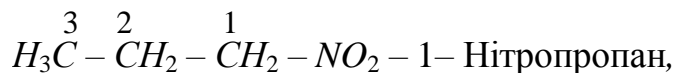
Атом Нітрогену в нітрогрупі знаходиться в стані sp^2 – гібридизації. Нітрогрупу можна уявити як резонансні гібриди:



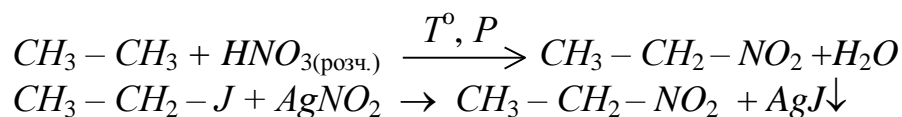
Номенклатура та ізомерія нітросполук

Назву нітросполук за систематичною номенклатурою утворюють з назви відповідного насиченого вуглеводню, додаючи до неї префікс **нітро-**. Місцеположення нітрогрупи в молекулі зазначають цифрою.

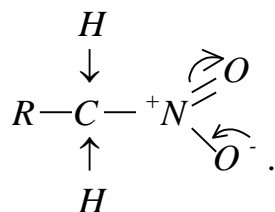
Наприклад:



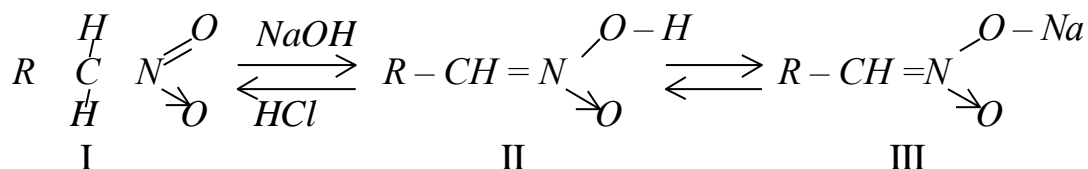
Нітросполуки аліфатичного ряду добувають нітруванням алканів, а також взаємодією іод – і бромалканів з аргентум (I) нітритом:



Нітрогрупа має сильний “- J ” – ефект і спричинює рухливість атомів Гідрогену біля α – карбонового атома (α – гідрогенових атомів):



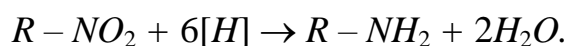
Підвищена рухливість α – атомів Гідрогену приводить до того, що первинні і вторинні нітросполуки існують у вигляді двох таутомерних форм: нітроформи (I) – нормальні нітроформи і **аци** – нітросполуки (II) – ізонітросполуки (III):



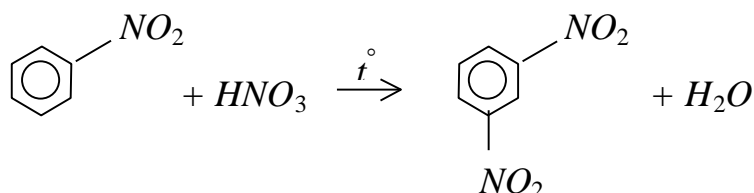
Хімічні властивості нітросполук

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 кислота 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.



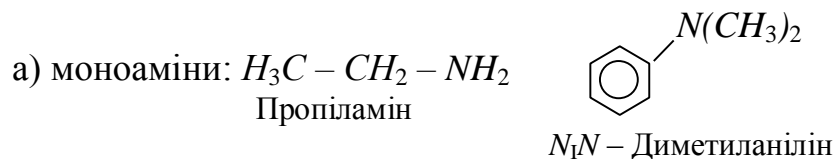
Нітроалкани використовують у техніці як розчинники, а також як вибухові речовини, а в реактивній техніці, у гумовій промисловості як вулканізатори.

Аміни. Фізичні та хімічні властивості аліфатичних амінів

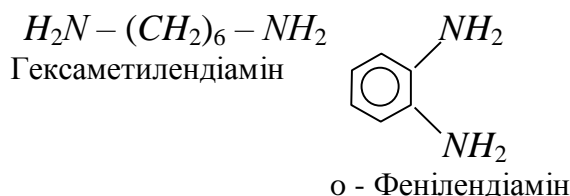
Аміни - це сполуки, що містять у своєму складі одну або декілька **аміно-груп**.

Класифікація амінів

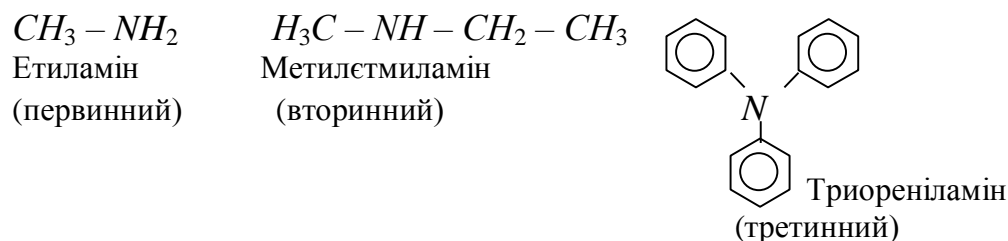
За кількістю аміногруп розрізняють:



б) ди- й поліаміни:

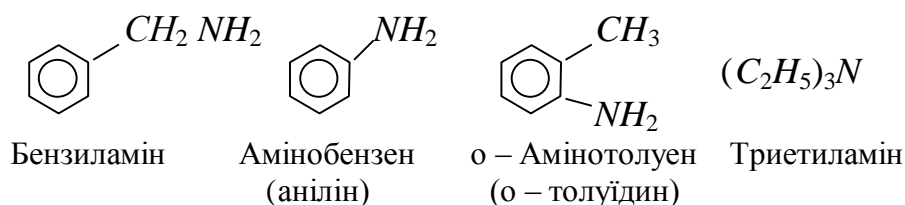


По кількості заміщених атомів Гідрогену у молекулі амоніаку розрізняють первинні, вторинні і третинні аміни:

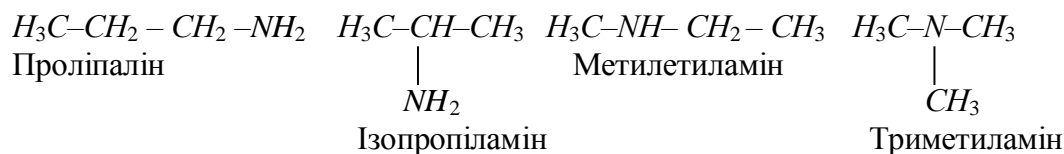


Номенклатура та ізомерія амінів

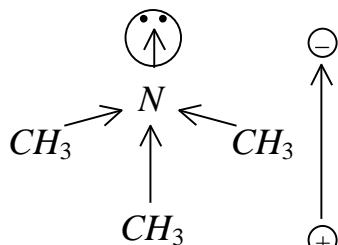
За систематичною номенклатурою назву аміну утворюють з назви відповідного вуглеводню додаванням префіксу **аміно-**. За раціональною номенклатурою назви амінів утворюють додаванням суфіксу – **амін** до назв радикалів; до того ж радикали перелічують за їх ускладненням. Для багатьох амінів використовують тривіальні назви.



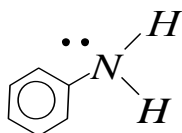
Ізомерія амінів залежить від кількості й взаємного розташування аміногруп, будови радикалів, кількості атомів Гідрогену, заміщених вуглеводневими радикалами.



У молекулах аліфатичних амінів валентні кути наближені до тетраедричних і дорівнюють $110 - 111^\circ$, тому їх молекули мають пірамідальну конфігурацію, а атом Нітрогену перебуває в стані sp^2 – гібридизації:

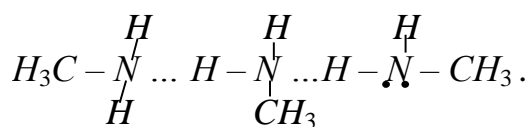


У молекулі аніліну та інших ароматичних амінів валентні кути атома Нітрогену досягають 120° , унаслідок цього атом Нітрогену перебуває



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 Нітрогену 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):

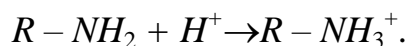


Саме це викликає підвищення температур кипіння амінів. Проте, в порівнянні із спиртами або карбоновими кислотами, водневі зв'язки яких є міцнішими, температури кипіння амінів нижчі.

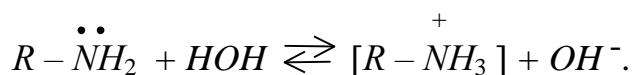
Майже всі аліфатичні аміни відрізняються характерним запахом зіпсованої риби, а діаміни мають трупний запах. Всі аміни дуже отруйні.

Ароматичні аміни мають менш неприємний запах, але вони теж токсичні й мають здатність всмоктуватися крізь шкіру.

У тривалентному стані атом Нітрогену має неподілену електронну пару, за рахунок якої він утворює донорно-акцепторний зв'язок з протоном, який має вакантну S – орбіталь:

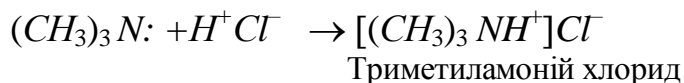


Саме з наявністю неподіленої електронної пари на атомі Нітрогену й пов'язані основні властивості амінів. У водних розчинах аміни приєднують протон води з утворенням гідроксидів амонійних сполук:

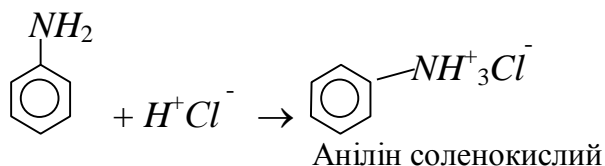


Хімічні властивості амінів

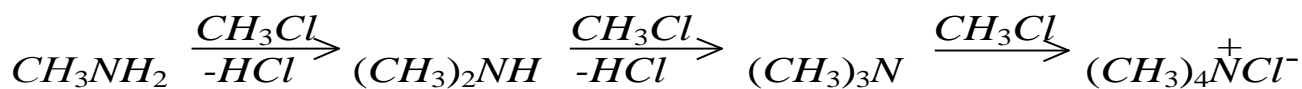
Аліфатичні аміни реагують з кислотами з утворенням четвертинних солей амонію, але, внаслідок полярності $N \leftarrow C$ зв'язку, гідрогенові атоми мають підвищену активність, тому іноді первинні та вторинні аміни поведуть себе як слабкі кислоти:



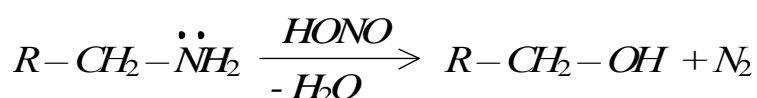
Ароматичні аміни не реагують із слабкими кислотами (оцтовою, вугільною), але реагують з сильними кислотами:



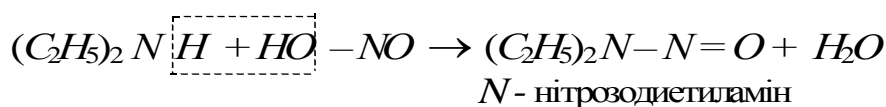
Аміни взаємодіють з галогеналканами, при цьому відбувається послідовне заміщення гідрогенових атомів аміногрупи на алкільні радикали – реакція Гофмана – аж до утворення четвертинної амонійної солі:



Первинні аліфатичні аміни утворюють під час реакції з нітритною кислотою первинні спирти, при цьому виділяється азот (якісна реакція на первинний амін):

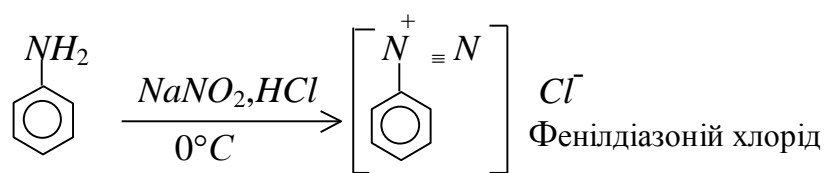


Вторинні аміни з нітритною кислотою утворюють *N* – нітрузоаміни:

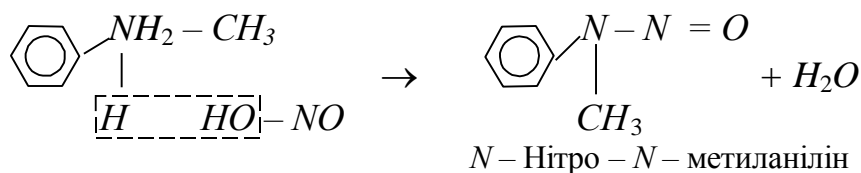


Третинні аміни на холоді з нітритною кислотою майже не реагують або утворюють суміш речовин.

Реакція первинних амінів ароматичного ряду з нітритною кислотою має особливо велике значення через утворення стійких і дуже реакційноздатних сполук – солей діазонію:

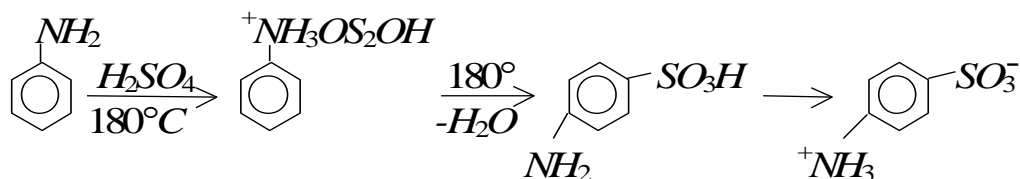


Вторинні ароматичні й жирно-ароматичні аміни з нітритною утворюють *N* – нітрузоаміни :



Таким же чином здійснюється і пряме нітрування.

Сульфування аніліну надлишком розведеної кислоти дає суміші орто – і пара –аміносульфокислот



Різноманітні похідні амідів сульфанілової кислоти – білого стрептоциду – мають загальну назву “сульфаміди”. Це ефективні й малотоксичні антибактеріальні препарати.

При горінні амінів можуть утворюватися токсичні речовини: оксиди нітрогену та синільна (ціанідна) кислота. Аміни схильні до самозаймання при контакті з нітрогено–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.

Амінокислоти як мономерні білків

Амінокислоти – це карбонові кислоти, молекули яких містять одну або декілька аміногруп. Амінокислоти – це мономерні 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 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.

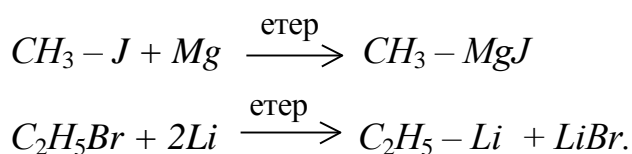
Елементний склад білків (у % від сухої маси)

Карбон – 51-55	Гідроген – 6-7
Оксиген – 21-23	Сульфур – 0,3-2,5
Нітроген – 15-18	Зола – 0-0,5

Елементоорганічні сполуки

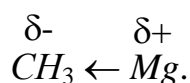
Метали з органічними сполуками утворюють металоорганічні сполуки з сильно полярними зв'язками. Вони нелеткі й нерозчинні в органічних розчинниках.

Більшість елементоорганічних сполук можна одержати по реакція елементів з галогеноалкілами:



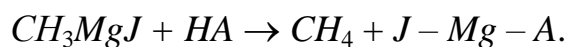
Таким чином реагує з галогенпохідними велика кількість елементів. Цей засіб найчастіше застосовується для отримання магнійорганічних сполук (реактивів Гриньяра) й літійалканів.

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 вуглеводневому радикалі – частковий негативний заряд:



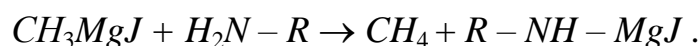
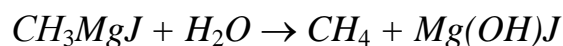
Ця полярність зростає разом з електропозитивністю металу. Найбільшої полярності досягають металоорганічні сполуки з лужними металами. Розглянемо найбільш важливі реакції металоорганічних сполук.

Для металоорганічних сполук характерні реакції зі сполуками, які мають активний гідроген:



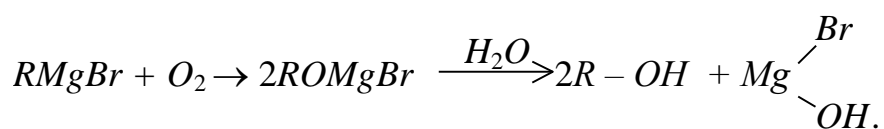
може бути: H_2O ; C_2H_5OH ; NH_3 ; $R - NH_2$; кислотою та інш.

Наприклад:

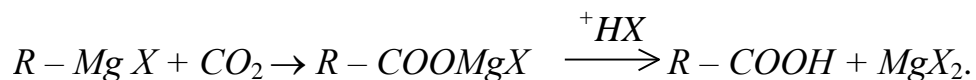


Ці реакції використовують для визначення “активного водню” за Чугаєвим – Церевитиновим (визначається кількість метану, який вилучається з CH_3MgJ).

Реагенти Грин'яра окиснюються усіма неметалічними елементами VI й VII груп, наприклад:



Карбон (IV) оксид легко приєднує металоорганічні сполуки з утворенням карбонових кислот:



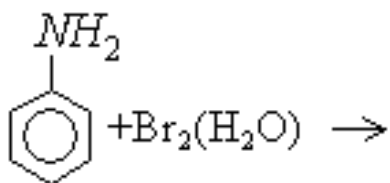
За невеликим виключенням, металоорганічні сполуки токсичні для людей та тварин. Токсичність залежить від природи елемента й будови сполуки. Найбільш токсичні сполуки Арсену, Стибію, Меркурію.

Теоретичні запитання:

1. Дайте визначення поняттю „нітросполуки”.
2. Наведіть загальну скорочену структурну формулу первинних нітроалканів.
3. Наведіть загальну скорочену структурну формулу вторинних нітроалканів.
4. Наведіть загальну скорочену структурну формулу третинних нітроалканів.
5. Закінчить рівняння реакції
 $R-NO_2+6[H] \rightarrow$
6. Дайте визначення поняттю «аміни».
7. Вкажіть класифікацію амінів за кількістю заміщених атомів гідрогену.
8. Наведіть два приклади (скорочені структурні формули) первинних амінів: аліфатичного та ароматичного.
9. Наведіть два приклади (скорочені структурні формули) вторинних амінів: аліфатичного та ароматичного.
10. Наведіть два приклади (скорочені структурні формули) третинних амінів: аліфатичного та ароматичного.
11. Закінчить рівняння якісної реакції на первинні аміни:



12. Закінчить рівняння якісної реакції взаємодії аніліну з бромною водою:

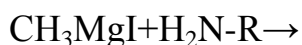
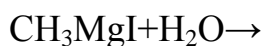


13. Дайте визначення поняттю „амінокислоти”, „білки”.

14. Закінчить рівняння реакції:



15. Закінчить рівняння реакції „активного водню” за Чугаєвим – Церевитиновим (визначається кількість метану, який вилучається з CH_3MgI):



Тестові завдання:

1. Вкажіть функціональну групу нітросполук:

- A. –OH
- B. –NH₂
- C. –NO₂
- D. –NH–

2. Вкажіть тип гібридизації атому Нітрогену в нітрогрупі:

- A. sp²
- B. sp
- C. sp³
- D. sp⁵

3. Вкажіть електронний ефект нітрогрупи у нітросполуках:

- A. +I
- B. –I
- C. –M
- D. +M

4. Вкажіть властивості аци-нітроформ нітросполук аліфатичного ряду:

- A. Основні

B. Амфотерні

C. Кислотні

D. Кислото – основні

5. Вкажіть функціональну групу первинних амінів:

A. $-\text{NO}_2$

B. $-\text{NH}-$

C. $-\text{NH}_2$

D. $-\text{N}-$
|

6. Вкажіть тип гібридизації атома Нітрогену первинних амінах:

A. sp^3

B. sp

C. sp^2

D. sp^4

7. Вкажіть електронний ефект аміногрупи, що сполучена з ароматичним ядром:

A. $-\text{M}$

B. $+\text{M}$

C. $-\text{I}$

D. $+\text{I}$

8. Вкажіть положення активних центрів у бензиновому ядрі відносно аміногрупи у реакціях електрофільного заміщення:

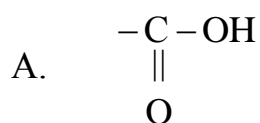
A. м-

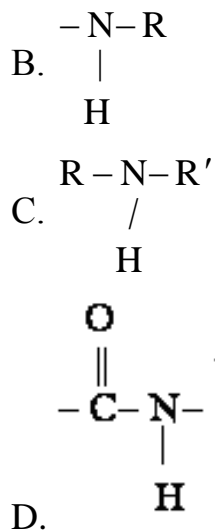
B. о-

C. п-

D. о- та п-

9. Наведіть структурну формулу пептидного зв'язку:





10. Вкажіть кількість амінокислот у пептидах:

- A. від 10 до 20
- B. від 2 до 10
- C. від 20 до 30
- D. від 10 до 40

11. Вкажіть кількість амінокислот у поліпептидах:

- A. від 10 до 20
- B. від 2 до 10
- C. від 20 до 30
- D. від 10 до 40

12. Вкажіть кількість амінокислот у білках:

- A. від 10 до 20
- B. від 2 до 10
- C. від 20 до 30
- D. більше 40

13. Вкажіть середню молекулярну масу білків:

- A. від 4-5 тисяч до кількох мільйонів
- B. від 4-5 тисяч до 1 000 000
- C. від 4-5 тисяч до 2 000 000
- D. від 4-5 тисяч до 100 000

6.5. ПОЛІМЕРНІ МАТЕРІАЛИ

Теоретичні питання:

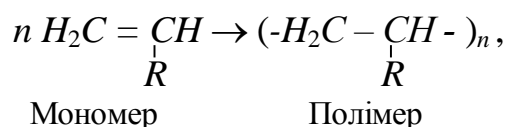
Загальна характеристика процесу полімеризації. Радикальна полімеризація. Каучуки – найхарактерніші представники полімерів. Натуральні та синтетичні каучуки. Реакції конденсації та поліконденсації як засоби отримання високомолекулярних сполук.

Загальна характеристика процесу полімеризації

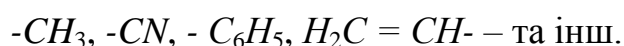
Характерною особливістю багатьох ненасичених сполук є їх здатність вступати в реакцію *полімеризації* і утворювати *полімери*.

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 Гідрогену, 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 *полі-*, що означає “багато”. Наприклад, полімер, синтезований з етилену, називають поліетиленом, полімер пропілену – поліпропіленом і т.д.

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.

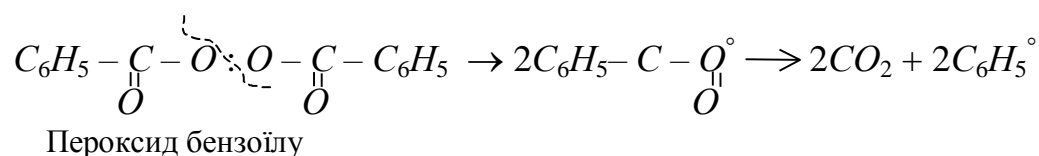
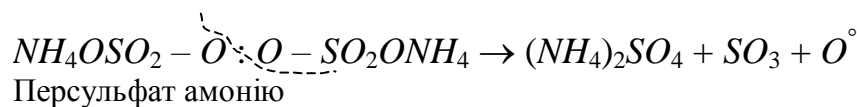
Найпоширенішим типом полімеризації є ланцюгова або лінійна, яка характеризується тим, що макромолекула утворюється в процесі однієї безперервної реакції, внаслідок сполучення мономерів σ - зв'язками за рахунок розриву π - зв'язків. У механізмі ланцюгової полімеризації розрізняють три стадії: 1) ініціювання і початок росту ланцюга; 2) ріст ланцюга; 3) обрив ланцюга полімеризації.

Полімеризація – екзотермічна реакція. На кожному ланку мономера, що приєдналася, виділяється ≈ 42 кДж.

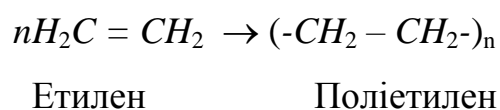
Радикальна полімеризація

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 амоній персульфат, бензоїл пероксид та інші, які вже при

слабкому нагріванні розкладаються з утворенням частинок з неспареними електронами ($R\bullet$):

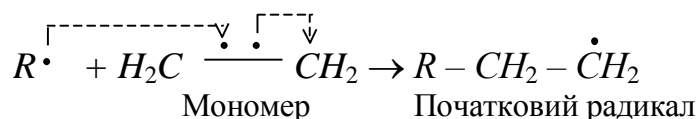


Важливого значення набула полімеризація етилену в поліетилен (політен):

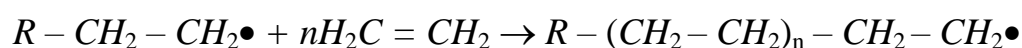


Вперше полімеризацію етилену здійснив російський хімік Г.Г. Густавсон у 1884р., який отримав полімер у рідкому стані з $T_{кип.} = 128^\circ C$ і ступенем полімеризації ≈ 65 . Радикальну полімеризацію проводять, нагріваючи етилен під тиском з киснем (молекули $.O - O.$ – радикальні ініціатори). Процес полімеризації відбувається поетапно.

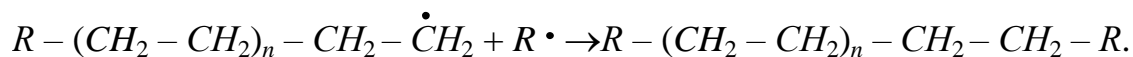
Ініціювання і початок росту ланцюга починається з приєднання радикальної частинки ініціатора до мономера і утворення початкового радикала:



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 карбоновим ланцюгом.

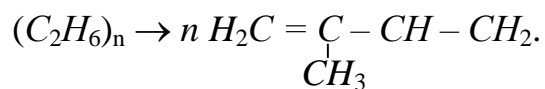
Каучуки – найхарактерніші представники полімерів.

Натуральні та синтетичні каучуки

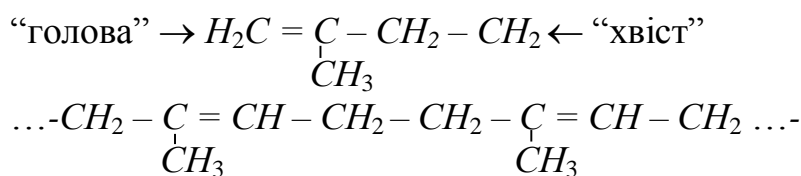
Каучук має велике народногосподарське значення. З нього виготовляють гуму, а гумова промисловість виготовляє понад 70 тис. назв різноманітних виробів. Розрізняють два види каучуків: *натуральний* і *синтетичний*.

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.

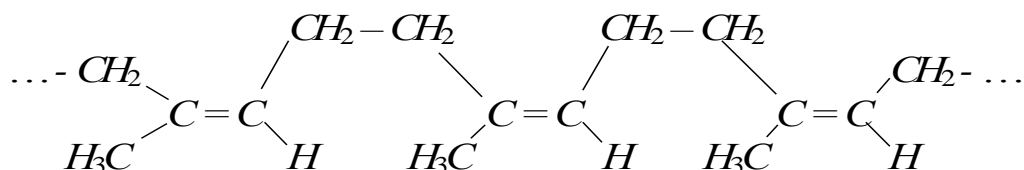
Вивченням будови і хімічних властивостей природного каучуку було встановлено, що його склад можна позначити загальною формулою $(C_2H_6)_n$, молекулярна маса близько 350 000 ($n \approx 5000$). А. Вільяман у 1860р. встановив, що під час сухої перегонки (піролізу) природний каучук деполімеризується і перетворюється на ізопрени:



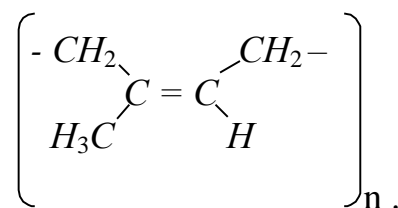
Каучук – ненасичена високомолекулярна сполука, яка каталітично гідрується, знебарвлює бромну воду і розчин $KMnO_4$. Природний каучук має будову 1,4 – полізопрену, тобто побудований з мономерних ланок ізопрену, сполучених між собою за принципом “голова до хвоста” (ізопренове правило):



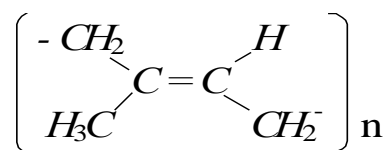
Фізико-хімічними методами встановлено, що макромолекули природного каучуку мають структуру цис – 1,4 – поліізопрену, в якому регулярно чергуються ланки ізопрену з цис – розміщеними метиленовими групами біля подвійного $C = C$ – зв’язку:



або в скороченому вигляді:

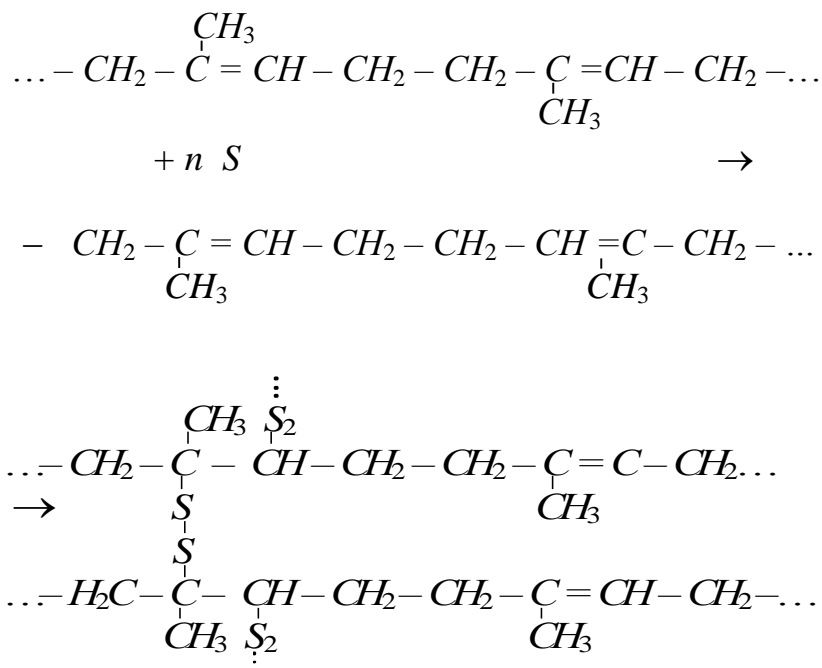


Ізомерною натуральному каучуку є нееластична гутаперча, яка міститься в латексі рослин родини сапотових і являє собою транс – 1,4 – поліізопрен:



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 резину полягає в нагріванні і механічному перемішуванні каучуку з 2-3% сірки при 130-160° С. При холодній вулканізації сирий каучук обробляють сульфур(І) хлоридом S_2Cl_2 . В процесі вулканізації сірка приєднується за місцем подвійних

зв'язків каучуку і утворює поперечні (місткові) зв'язки між полімерними ланцюгами. Відбувається “зшивання” лінійних макромолекул каучуку в більші, сітчасті (тримірні) полімерні молекули:

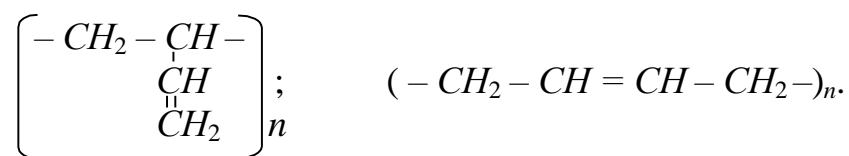


Поперечні зв'язки, які утворює при цьому сірка, надають такому каучуку еластичність, міцність і усувають липкість. Вулканізований каучук (гума) може розтягуватися до 900%. Якщо до каучуку добавляють більше сірки(20-30%), то утворюється твердий матеріал, відомий під назвою **ебоніт**.

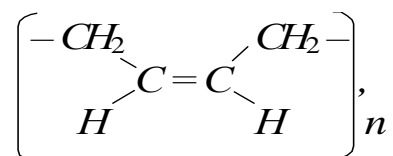
Синтетичні каучуки (СК).

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:

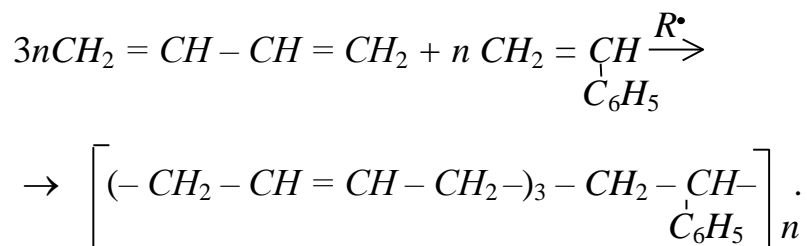


Під час полімеризації бутадієну на каталізаторі Ціглера – Натта добувають стереорегулярний цис – 1,4 – полібутадієн



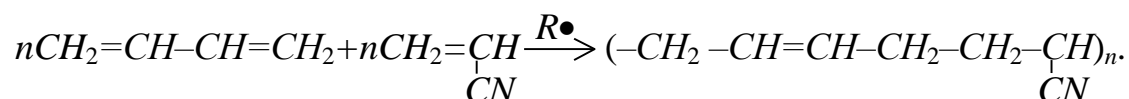
який використовують для виготовлення автомобільних шин, взуття, ізоляції для кабелів та інших гумово-технічних виробів.

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, підшків для взуття та інших гумових виробів.

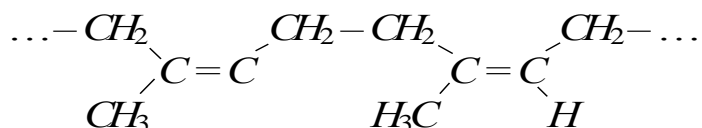
Радикальною співполімеризацією дивінілу з акрілонітрилом добувають бутадієн-нітрильний каучук (СКН – синтетичний каучук нітрильний):



СКН – каучук спеціального призначення. Він має високі масло і бензостійкість, стійкість проти нагрівання. Його використовують для виготовлення

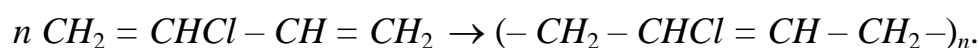
масло- і бензостійких шлангів, м'яких гум. У вигляді латексу СКН використовують при виробництві паперу і нетканих текстильних виробів.

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:



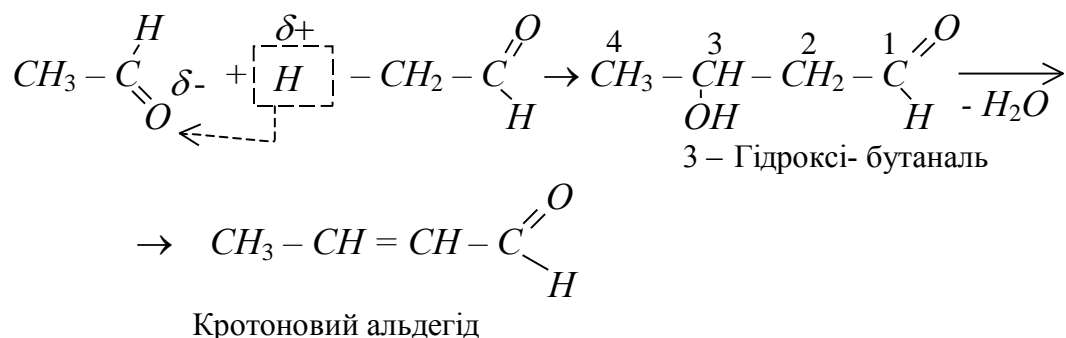
В результаті полімеризації хлоропрену утворюється хлоропреновий СК, який має високу світостійкість, маслостійкість, інертний до дії багатьох органічних розчинників і використовується як ізоляційний матеріал, а також для виготовлення бензостійких гумових виробів, мікропористої гуми.

Реакції конденсації та поліконденсації як засоби отримання високомолекулярних сполук

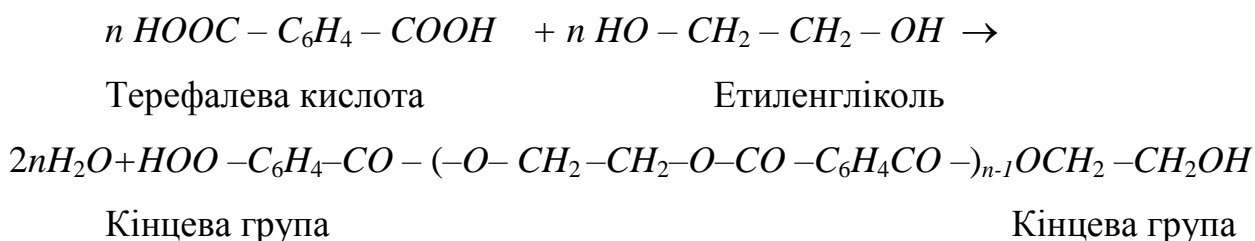
Реакції конденсації та поліконденсації також дають можливість отримати високомолекулярні сполуки.

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



Прикладом реакції поліконденсації є реакція між терефталевою кислотою і етиленгліколем:



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 Гідрогену від CH_3 – групи до атома Оксигену карбонільної групи, розкриттю подвійного зв’язку $\text{C}=\text{O}$ і π - σ - конверсії електронів або в наслідок відщеплення молекули води (H_2O) від двох молекул оцтового альдегіду (кротонова конденсація). Продукти реакції являються димерами.

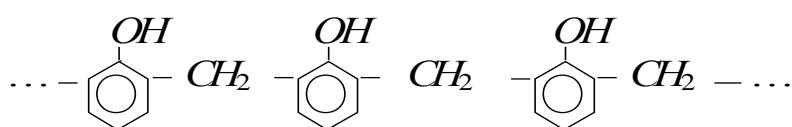
У другому випадку із молекул двох різних сполук, в наслідок реакції поліконденсації, яка протікає з відщепленням молекули води, утворюється високополімер, який має $n - 1$ однакових ланок.

Полімер має назву “поліетилентерефталат” (ПЕТ) і використовується для виготовлення хімічного волокна “лавсан”. Таким чином принципова різниця між реакціями полімеризації і поліконденсації є очевидною.

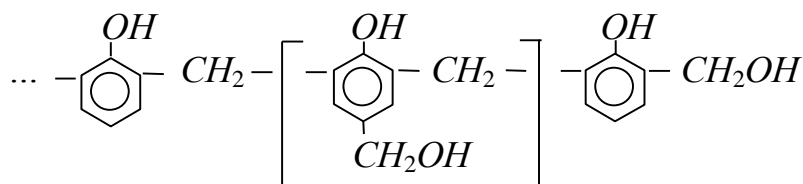
Реакція поліконденсації полягає в основі утворення **фенол-формальдегідних смол**. Поліконденсація фенолів з альдегідами відбувається за

наявності каталізаторів – мінеральних кислот (наприклад, HCl), водних розчинів амоніаку або калій гідроксиду (KOH).

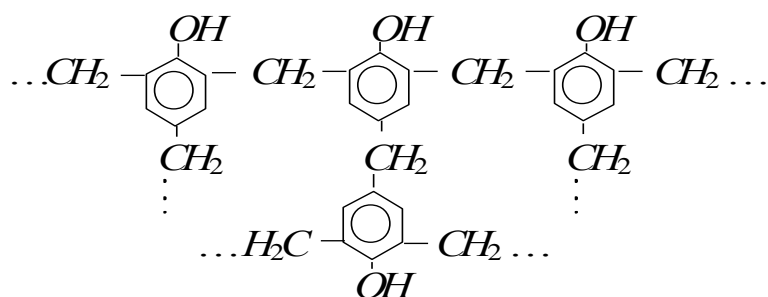
В залежності від співвідношення фенолу і формальдегіду, а також від характеру каталізатора (кислотний або лужний) шляхом поліконденсації отримують смоли двох типів, які мають різні властивості. Поліконденсацією формальдегіду з надлишком фенолу (6 в част. формальдегіду і 7 в част. фенолу) за наявності 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 формальдегіду за наявності каталізатора, який має основні властивості, отримують терморезистивні резольні смоли, які вміщують в початковій стадії конденсації вільні метилольні групи $-CH_2OH$:



і тому здатні утворювати просторові структури:



Фенолформальдегідні смоли використовують для виготовлення пресованих порошків, слойчастих пластиків, лаків, клеїв, пенопластів.

Контрольні запитання

1. Дайте визначення поняттю „реакція полімеризації”.
2. Напишіть рівняння реакції полімеризації етилену.
3. Дайте визначення поняттю реакція „співполімеризації”.
4. На які типи поділяється реакція полімеризації за характером перебігу (два типи).
5. На які типи поділяється реакція полімеризації за механізмом проходження (два типи).
6. На які типи поділяється реакція іонної полімеризації за природою атакуючої частини (два типи).
7. Перелічіть стадії реакції ланцюгової полімеризації (три стадії).
8. Дайте визначення поняттю „радикальна полімеризація”.
9. Назвіть види канчуків (два види).
10. Наведіть структурні формули (цис- або транс-) натурального каучуку (повну та скорочену).
11. Наведіть скорочену структурну формулу нееластичної гутаперчі.
12. Дайте визначення поняттю „вулканізація каучуку”. Опишіть гарячу та холодну вулканізацію каучуку.
13. Наведіть рівняння реакції вулканізації каучуку сіркою.
14. Вкажіть назву каучуку, що вулканізований 20-30% сірки.
15. Вкажіть назву каучуку, що вулканізований більш ніж 20-30% сірки.
16. Наведіть скорочену структурну формулу синтетичного каучуку (стереорегулярного цис-1, 4-полібутадієна).
17. Напишіть рівняння реакції радикальної співполімеризації дивінілу (3 частини) із стиролом (1 частина), в результаті якої утворюється бутадієн – стирольний каучук.
18. Напишіть рівняння реакції радикальної співполімеризації дивінілу (1 частини) із акрилонітрилом (1 частина), в результаті якої утворюється бутадієн – вітрильний каучук.

19. Наведіть повну та скорочену структурні формули синтетичного каучуку ізопренового (СКИ), який добувають стереорегулярною полімеризацією ізопрену.
20. Дайте визначення поняттям: „реакція конденсації”, „реакція поліконденсації”.
21. Наведіть рівняння реакції альдольної конденсації оцтового альдегіду, кінцевим продуктом якої є кротоновий альдегід, а проміжним – 3-гідроксі – бутаналь.
22. Наведіть рівняння реакції поліконденсації між терефталевою кислотою і етиленгліколем, кінцевим продуктом якої є поліетилентерефталат („лавсан”).

Тестові завдання:

1. За тепловим ефектом полімеризація це:
- A. Ендотермічна реакція
 - B. Екзотермічна реакція
 - C. Ендотермічно – екзотермічна реакція
 - D. Тепловий ефект дорівнює 0 кДж
2. Вкажіть кількість теплоти, що виділяється на кожну ланку моноциклу ,яка приєдналася:
- A. 100 кДж
 - B. 200 кДж
 - C. ≈ 42 кДж
 - D. ~ 65 кДж
3. Вкажіть ініціатори і проміжні частинки радикальної полімеризації:
- A. Аніони
 - B. Вільні радикали
 - C. Катіони
 - D. Іони
4. Чи виділяються при полімеризації побічні низькомолекулярні продукти:
- A. Ні

- В. Навколо 10 одиниць
- С. Так
- Д. Навколо 3 одиниць
5. Вкажіть значення ступеня полімеризації (n) для олігомерів:
- А. $n=1, 2, 3$
- В. $n=10-15$
- С. $n=2, 3, 4 \dots 10$
- Д. $n = 15-30$
6. Вкажіть загальну назву сполук, які є ініціаторами радикальної полімеризації:
- А. Пероксиди, персульфати
- В. Пероксиди, оксиди
- С. Персульфати, сульфати
- Д. Сульфати, оксиди
7. Наведіть загальну молекулярну формулу каучуку:
- А. $(C_3H_9)_n$
- В. $(C_2H_6)_n$
- С. $(C_4H_{10})_n$
- Д. C_nH_{2n}
8. Вкажіть прізвище автора методу здобуття синтетичного каучуку:
- А. О. М. Зайцев
- В. В. В. Марковников
- С. С. В. Лебедєв
- Д. О. Б. Фаворський
9. При якому співвідношенні фенолу і формальдегіду отримують термопластичні фенолформальдегідні новолачні смоли:
- А. 6 і 5
- В. 6 і 3
- С. 6 і 2
- Д. 6 і 7

10. Вкажіть кислотність каталізатора реакції поліконденсації, при якій одержують термопластичні фенолформальдегідні новолачні смоли:

- A. Кислотний каталізатор
- B. Лужний каталізатор
- C. Нейтральний каталізатор
- D. Амфотерний каталізатор

11. Вкажіть кислотність каталізатора реакції поліконденсації, при якій одержують термореактивні фенолформальдегідні резольні смоли:

- A. Кислотний каталізатор
- B. Лужний каталізатор
- C. Нейтральний каталізатор
- D. Амфотерний каталізатор

Теоретичні питання:

Роль хімії в розв'язанні екологічних проблем. Захист повітряного басейну від забруднень. Захист водного басейну від забруднення. Літосфера та її забруднення. Проблема фреонів. Проблема радіоактивних відходів.

Роль хімії в розв'язанні екологічних проблем

Екологія – наука, яка досліджує закономірності життєдіяльності організмів в природному середовищі, з урахуванням змін, що вносить в навколишнє середовище обітання діяльність людини. Екологія як наука ґрунтується на різних галузях біології, фізіології, генетики, біофізики. Вона також пов'язана з небіологічними науками: фізикою, хімією, геологією, математикою. Екологія є науковою базою охорони навколишнього середовища, оскільки вона пов'язана з фізичними, хімічними та біологічними параметрами функціонування природних систем. Закони зовнішнього світу, закони природи, – основа раціональної діяльності людини. Бажання перетворити природу, не враховуючи її закони, викликало проблему, яку називають **екологічною кризою**. Прояви цієї кризи – парниковий ефект, руйнування озонового шару атмосфери, кислотні дощі, забруднення повітря та водного басейну, радіаційне забруднення середовища.

Негативний вплив на рослинний та тваринний світ спричиняють як *хімічні*, так і *фізичні* фактори. З фізичних факторів можна відмітити радіаційне забруднення, вплив підвищених електромагнітних випромінювань, дію звукових, ультра та інфразвукових хвиль. Але вважається, що найбільшу шкоду природі

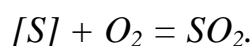
наносять хімічні чинники, тому хімія є наукою, яка повинна зробити основний внесок в справу розв'язання екологічних проблем.

Методи аналітичної хімії потрібні для встановлення якісного і кількісного складу забруднень в навколишньому середовищі. Хімічні та фізико-хімічні методи є основними методами знешкодження та виділення шкідливих речовин. Методи хімічної технології є основними методами, які дозволяють впровадити маловідходні та безвідходні промислові технології. Хімія також грає вирішальну роль в розробці та впровадженні технологій переробки відходів промисловості, сільського господарства та побутових відходів.

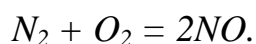
Захист повітряного басейну від забруднень

Атмосфера – газова оболонка Землі. Її маса складає $5,9 \cdot 10^{15}$ т. Найбільш щільний шар повітря, який прилягає до землі, називається *тропосферою*. В тропосфері зосереджено більше 80 % маси атмосфери землі. Основними компонентами нижчих шарів атмосфери є *азот* (78,1 об.%), *кисень* (20,9 %). З інших складових атмосфери можна відмітити *аргон* (0,9 %) і *вуглекислий газ* (0,033%). Крім того, в повітрі можуть знаходитися: вода в вигляді пару або в конденсованому стані, пил.

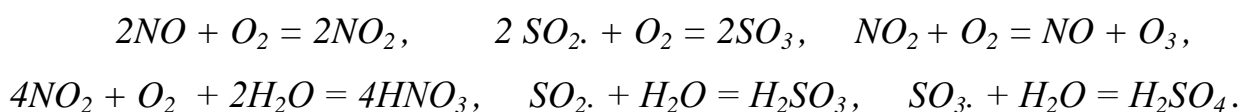
Існують два головних види забруднення атмосфери: природний і штучний (антропогенний). Основними джерелами штучного забруднення атмосфери є теплоенергетика, нафто-газова промисловість, чорна та кольорова металургія, хімічна промисловість та транспорт. Найбільшу кількість забруднень атмосфери дають викиди теплових електричних станцій (ТЕС). За один рік в атмосферу ТЕС викидують десятки тон CO_2 , сотні мільйонів тон CO , SO_2 та оксидів нітрогену. Вуглекислий газ утворюється при спалюванні майже всіх видів палив (вугілля, мазуту, газ). Чадний газ утворюється при роботі ТЕС в значно менших кількостях. До складу деяких палив входить сульфур, який при горінні утворює SO_2 :



У значно менших кількостях утворюється SO_3 (менше 1% від кількості SO_2). При спалюванні палив утворюються в невеликих кількостях оксиди нітрогену (NO , NO_2). Частково вони утворюються за рахунок нітрогену, що міститься у паливі, частково – за рахунок реакції атмосферних азоту та кисню при підвищених температурах:



Продукти горіння, що потрапляють до атмосфери, беруть участь у вторинних реакціях:



Автомобільний, авіаційний та залізничний транспорт також працює при використанні енергії процесу горіння. Тому ситуація з забрудненням атмосфери транспортом має спільні риси з ситуацією, що виникла внаслідок забруднення атмосфери викидами ТЕС. Але є і деякі особливості відповідних процесів. Сукупні викиди в повітря транспортом є менше за викиди ТЕС, але більшість з них приходить на міста, тому вони є потенційно більш шкідливими для людини. Газові викиди автотранспорту у порівнянні з викидами ТЕС, містять більший відсоток таких небезпечних речовин, як CO , NO , продуктів неповного окиснення вуглеводнів. Крім того, вихлопні гази карбюраторних автомобілей можуть містити свинець, якщо використовують в якості антидетонатора сполуки плюмбуму.

За рахунок розходу кисню на процес горіння його кількість в атмосфері зменшується щорічно на десятки мільярдів тон, але це складає менш ніж 0,01% від загальної кількості кисню в атмосфері. Таким чином значного зменшення вмісту кисню в атмосфері не передбачається. Значно більш небезпечними є наслідки збільшення в атмосфері вмісту вуглекислого газу. Щорічно кількість вуглекислого газу збільшується на 0,4%. Завдяки поглинанню вуглекислим газом теплового випромінювання, що відбувається з поверхні землі, підвищується середня температура навколишнього середовища (*парниковий ефект*). Це явище

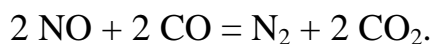
може привести до суттєвих змін клімату (*глобальне потепління*). Що, в свою чергу, може привести до плавлення льоду в Арктиці, Антарктиді та Гренландії та підвищення рівня мирового океану (затоплення великих площ суші). Для боротьби з цим явищем світовим співтовариством розробляються заходи щодо зниження викидів парникових газів.

Гострою є проблема забруднення повітря “кислими газами” (SO_2 , NO , NO_2 , SO_3). В атмосфері з цих газів і води поступово утворюються сульфатна та нітратна кислоти. Це, в свою чергу, приводить до випадіння “кислих дощів”. За останні роки рН дощової води знизилось з 5,6 до 4,0. Кислі опади негативно впливають на водні екосистеми. В районах, де вони постійно випадають, гальмується рост дерев та сільськогосподарських культур, в річках гине риба. Вода в таких районах не придатна для пиття.

Для зниження кількості шкідливих викидів ТЕС в атмосферу запроваджуються різні методи. В першу чергу, це така організація процесу спалювання, яка зменшує кількість CO і NO в продуктах горіння. Велике значення має видалення з палив сульфурвмісних домішок, що дозволяє знизити викиди в атмосферу оксидів сульфуру. В деяких випадках економічно більш доцільно не очищувати паливо від сполук сульфуру, а поглинати оксиди сульфуру з топочних газів. В якості абсорбентів для оксидів сульфуру запропоновані: вапняк, вапно, газоподібний аміак. Внаслідок взаємодії абсорбентів з SO_2 утворюються речовини які легко виділяються з топочних газів:



В останні роки досягнуті значні успіхи в очищенні вихлопних газів автотранспорту. Для зниження концентрацій токсичних речовин у вихлопних газах автомобілей з карбюраторними двигунами застосовують різні типи реакторів (каталітичні, термоокислювальні). В таких реакторах за рахунок додавання деякої кількості повітря в суміш продуктів горіння на поверхні каталізатора відбуваються процеси окиснення CO , продуктів неповного окиснення вуглеводнів до вуглекислого газу та води. В таких реакторах також зменшується концентрація оксидів нітрогену за рахунок реакції:



Найбільш ефективними каталізаторами окиснення вихлопних газів є благородні метали (Pt, Pd, Rh, Ru, Ir), які нанесені на керамічні носії. Менш ефективними, хоча і значно більш дешевими, є каталізатори на основі оксидів купруму, хрому, мангану, кобальту та ванадію. Більшість запропонованих каталізаторів отруюються сполуками плюмбуму, тому для автомобілей з каталітичними конверторами потрібно паливо, що не містить таких речовин.

В наш час особливо гостро стоїть проблема захисту озонового шару Землі. Хоча кількість озону в атмосфері дуже мала ($2 \cdot 10^{-6}$ % за об'ємом), він відіграє дуже важливу роль у збереженні тваринного і рослинного світу від дії жорсткого ультрафіолетового випромінювання сонця. Руйнування озону відбувається внаслідок його взаємодії з багатьма речовинами. Найбільшу небезпеку в цьому Змісті представляють галогенпохідні вуглеводнів – фреони. Згідно з міжнародними домовленостями, припинено виробництво і поступово припиняється застосування фреонів.

Пожежа, як відомо, – ***це неконтрольоване горіння поза спеціальним вогнищем, що розвивається в часі і просторі.*** Під час процесу горіння речовин можуть утворюватися різні продукти. У найбільшому об'ємі утворюються вуглекислий газ і вода. В менших кількостях утворюються чадний газ (CO), оксид сульфуру (IV), оксиди нітрогену (NO, NO₂), хлороводень та інші. Під час пожеж близько 50% смертей буває від отруєння і ядухи. Причому в останні роки кількість загиблих від отруєнь збільшується, що пов'язано з постійним збільшенням обсягу використання полімерних матеріалів. При горінні полімерних матеріалів разом зі звичайними продуктами горіння можуть утворюватися такі сильно токсичні продукти, як фосген (COCl₂), цианід водню (HCN), леткі металовмісні сполуки, бензапірен та інші.

У випадках великих пожеж для зменшення загрози отруєння проводять евакуацію населення з небезпечних міст. В таких випадках пожежним, які борються з вогнем, треба захистити органи дихання за допомогою протигазів. Особливо небезпечні великі пожежі на об'єктах хімічної промисловості або

складах, де зберігаються великі кількості токсичних речовин (отрутохімікатів, аміаку, хлору). Велику екологічну небезпеку мають лісові пожежі, які можуть охоплювати великі території. Вони призводять до великих екологічно небезпечних наслідків: загибелі рослин та тварин, забруднення повітря продуктами горіння. Дим від лесових пожеж розповсюджується на сотні кілометрів, він затруднює дихання, у деяких людей викликає алергічні реакції.

Значний негативний вплив на атмосферу спричиняють пожежі газових та нафтових свердловин, особливо якщо в пальному містяться сполуки сульфуру. В таких випадках утворюються великі кількості оксидів сульфуру. Особливу небезпеку мають пожежі на атомних електростанціях та об'єктах атомної промисловості. В таких випадках, крім хімічного забруднення, може бути дуже небезпечне радіаційне забруднення.

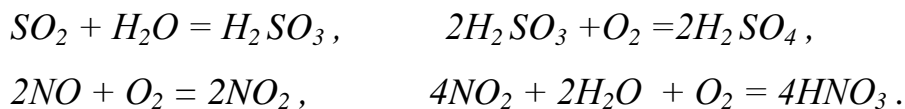
Захист водного басейну від забруднення

Загальна кількість води на Землі складає 1386 млрд.км³. Більшу частину цієї води складає солоня вода морів та океанів. Обща площа морів та океанів в 2,5 рази перевищує територію суші. Але вода складає лише 0,023% від маси Землі. Середній вміст солей в морській воді складає 3,5% (35 г/л). Прісною водою вважається вода, яка містить менш ніж 1 г/л солей. В загальній кількості води на землі частка прісних вод складає 2,5% (35 млн. км³). Більша частина прісної води важкодоступна. Близько 70% прісних вод знаходиться в полярних та гірських льодниках. Багато води міститься у верхній частині земної кори, але прісна вода в основному знаходиться на глибині 150-200 м. Велика кількість води міститься в атмосфері у вигляді водяної пари і її конденсату (хмари).

Потреби людства у прісній воді величезні. В промисловості, сільському господарстві і побуті витрачається більше 3000 км³ прісної води. Більше всього води потребує сільське господарство. Великі обсяги води витрачаються в промисловості. Так, на виробництво 1 тони продукції витрати води складають (в

м³): сталі – 15-20, азотної кислоти – 80-180, міді – 500, пластмас – 500-1000, синтетичного каучуку 2000-3000. З кожним роком збільшуються витрати води на побутові потреби. В деяких великих містах на побутові потреби витрачається більше 1 км³ води.

З ростом промисловості, сільського господарства та сфери побуту збільшується забруднення водного басейну. Основними джерелами забруднення природних вод є промислові та побутові стічні води. В багатьох розвинутих країнах суттєво знижують якість води так звані “кислі дощі”. Вони утворюються внаслідок взаємодії “кислих газів” (SO_2 , NO , NO_2 , SO_3) з парами води та киснем. При цьому відбуваються такі процеси:



Водні розчини кислот, що утворилися таким чином, попадають в ґрунт, ріки та озера. Це приводить до збільшення кислотності поверхневих вод. Це, в свою чергу, приведе негативно впливає на розвиток рослин і тварин.

Дуже сильно забруднені деякі моря. Так, в Середземному морі, внаслідок забруднення, загинуло 80% риби. Особливо небезпечними забруднювачами вод є органічні речовини: нафта та нафтопротдукти, поверхнево-активні речовини, отрутохімікати.

Основними методами боротьби з забрудненням є вдосконалення виробництв таким чином, щоб вони зменшували викиди токсичних речовин (безвідходні та маловідходні технології), заміна деяких токсичних речовин на нетоксичні або малотоксичні.

Для вже існуючих виробництв, у випадках неможливості їх модернізації згідно з екологічними вимогами, треба застосовувати методи для очищення викидів від небезпечних речовин.

Існує багато методів очищення стічних вод. Основними з них є механічні, хімічні, фізико-хімічні, біологічні та термічні методи. Механічні методи очищення застосовуються для виділення твердих нерозчинних домішок. Для цього використовуються методи відстоювання і фільтрації.

Хімічні методи очищення застосовуються для видалення зі стічних вод розчинених домішок. Ці методи пов'язані з використанням реагентів, які вступають в хімічні реакції зі шкідливими компонентами, внаслідок чого ці речовини окислюються або відновлюються з одержанням малотоксичних речовин або перетворюються в нерозчинні сполуки, які виділяються у вигляді осаду. Найбільш поширеними з хімічних методів є методи нейтралізації та окиснення. Для окиснення використовують такі сильні окисники, як озон, хлор, пероксид водню, хлорне вапно. Озон має переваги при очищенні вод, забруднених органічними сполуками. При повному окисненні органічних сполук озоном утворюються нетоксичні вуглекислий газ і вода. В разі використання хлору як окисника органічних сполук утворюються сильно токсичні хлорпохідні органічних сполук. В методах нейтралізації кислих розчинів використовуються речовини основного характеру: сода, вапно, аміак. Вибір конкретних речовин обумовлюється вимогами нетоксичності продуктів реакції. Сильно основні стічні води нейтралізують речовинами кислотної природи (HCl , H_2SO_4).

Біохімічні методи очищення стічних вод вважаються основними при кінцевому очищенні побутових стічних вод від органічних домішок, які легко окислюються мікроорганізмами.

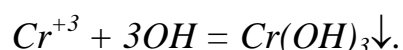
Літосфера та її забруднення

Літосфера представляє собою тверду оболонку Землі товщиною 30-40 км. Нижче літосфери знаходиться **мантія**, за якою знаходиться **ядро**, температура якого досягає 5700°C , а тиск 350 МПа. Більша частина поверхні суші покрита порівняно тонким шаром ґрунту. **Ґрунт** складне природне тіло, яке утворилось протягом тисячоліть при руйнуванні гірських порід під дією фізичних, хімічних і біологічних чинників. В процесі утворення ґрунту велику роль зіграли мікроорганізми і тварини, які існують у ґрунті. В ґрунті є запаси Карбону, Нітрогену, Фосфору та інших елементів в стані, зручному для живлення рос-

лин. Завдяки наявності продуктів розкладання рослин і тварин, в ґрунті є органічні речовини. Родючість ґрунту значною мірою залежить від вмісту в ній *гумусу* – суміші складних органічно-мінеральних речовин.

На погіршення якостей ґрунту впливають такі фактори: ерозія, засуха і забруднення токсичними речовинами. Суттєвий внесок в родючість ґрунту вносить її кислотність: на сильнокислих та сильнолужних ґрунтах рослини погано проростають. “Кислотні дощі”, які випадають в багатьох країнах, погіршують родючість ґрунтів. Суттєво літосферу забруднюють гірничі та гірничо-хімічна галузі господарства. Щорічно добування корисних копалин у світі складає сотні млрд т. Але тільки невелика частина добутого є корисними речовинами – більша частина добутого – це пуста порода. Ця пуста порода утворює великі відвали, які займають великі ділянки земної поверхні. Великі за обсягами тверді відходи утворюються в різних галузях господарства. В тепловій енергетиці утворюються великі кількості золи, металургія дає велику кількість шлаків. Майже усі галузі промисловості і сільського господарства дають стічні і промислові води, які забруднюють не тільки водойми, а й потрапляють у ґрунт.

Особливо небезпечне забруднення ґрунтів солями важких металів і отрутохімікатами. Вони викликають загибель організмів і тварин, які існують в ґрунті. Це, в свою чергу, призводить до загибелі рослин. Солі важких металів є цінною сировиною для промисловості, тому відходи, що містять солі важких металів, треба збирати і виділяти з них кольорові метали. В разі недоцільності цього з економічних міркувань, треба перевести такі сполуки в нерозчинені речовини. Так, розчинені солі Cr (III) можна перевести в нерозчинений хрому (III) гідроксид, який набагато менш токсичний, ніж вихідна речовина:



Складною є проблема з нешкодженням відходів органічних речовин. Так, в нафтовій та нафто-хімічній галузях промисловості утворюється велика кількість відходів, діляки з них – кислі гудрони. Вміст в них органічних речовин коливається від 10 до 93%. Кислі гудрони у великих кількостях накопичуються в прудах – накопичувачах. З них вони поступово просочуються крізь ґрунт, по-

падають в ґрунтові води. Але розроблено методи знешкодження кислих гудронів. Одним з таких є метод спалювання гудронів з одержанням теплової енергії та сульфур (IV) оксиду який потрібен для одержання сульфатної кислоти.

З кожним роком збільшується обсяг відходів пластмас. Більшість з них дуже повільно руйнуються в природних умовах, тому якщо відходи пластмас не переробляти, вони будуть накопичуватись на звалищах. Цю проблему розв'язують певними шляхами. По-перше, це вторинне використання, по-друге, переробка їх в органічні продукти, по-третє, частину пластмас можна спалювати і одержувати при цьому тепло. Останнє не відноситься до пластмас, які під час горіння утворюють токсичні продукти.

Проблема фреонів

Фреони (бромпохідні вуглеводнів). Але, завдяки їх сильній озоноруйнуючій дії, газові засоби пожежогасіння, до складу яких входять фреони, згідно з Монреальською конвенцією, поступово виводяться з експлуатації.

В останні роки при гасінні пожеж в замкнених приміщеннях стали використовуватись засоби аерозольного пожежогасіння. В якості джерел вогнегасних речовин в них застосовуються твердопаливні заряди аерозольутворюючих вогнегасних складів, при згорянні яких в спеціальних пристроях - генераторах вогнегасного аерозолю, в об'єм, що захищається, виділяється суміш газів (CO_2 , пари H_2O і в менших кількостях CO , NO , NH_3 , HCN) і дрібні частки твердих речовин (вогнегасний аерозоль). У твердій фазі аерозолю звичайно наявні в значних кількостях K_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaCl , KCl і в невеликих кількостях Na_2O , K_2O , NaOH , KOH , KNO_3 , NaNO_3 , KNO_2 , NaNO_2 . Ці сполуки за умов використання мають в основному подразнюючу дію на органи дихання, зору та шкіру. На озоновий шар Землі генератори вогнегасного аерозолю практично не впливають.

Проблема радіоактивних відходів

Основними джерелами радіаційного забруднення навколишнього середовища є уранова промисловість, атомні електростанції, радіохімічна промисловість, виробництво ядерної зброї. Велику шкоду навколишньому середовищу нанесли випробування атомної зброї. В наш час з кожним роком збільшується кількість атомних електростанцій (АЕС). В деяких країнах доля електроенергії, що виробляється на АЕС, перевищує 50% (Франція, Бельгія). Це пов'язано з тим, що електроенергія, що виробляється на АЕС, більш дешева, ніж та, що виробляється на теплових електростанціях. Крім того, ресурси ядерного палива значно перевищують ресурси органічного палива.

Для попередження радіоактивного опромінювання персоналу АЕС навколо реактора роблять *біологічний захист*. Основними матеріалами для біологічного захисту є бетон, вода, серпентиновий песок. На АЕС допускаються невеликі викиди радіоактивних газоподібних відходів, які містять радіоактивні ізотопи інертних газів. Ці гази викидаються крізь вентиляційну трубу АЕС. Під час роботи АЕС в реакторах накопичуються радіоактивні відходи, які поступово видаляються з реакторів. Спочатку радіоактивні відходи зберігаються на території АЕС. Після зменшення їх активності їх відправляють на переробку. Після виділення з них потрібних в промисловості радіаційних матеріалів, відходи переводять у твердий стан і захороняють в спеціальних сховищах багатотермінового зберігання.

АЕС, що роблять безаварійно, забруднюють навколишнє середовище радіоактивними відходами значно менше, ніж теплові електростанції такої самої потужності. Останнє пояснюється тим, що природний газ, мазут і особливо вугілля вміщують в своєму складі радіоактивний нуклід карбону, який поступово викидається в повітря з топочними газами. Хоча вміст радіоактивного карбону в паливі невеликий, але кількість палива, що згоряє на тепловій електростанції, дуже велика, тому і значні викиди радіоактивних компонентів суттєві.

Крім того, теплові електростанції здійснюють хімічне забруднення повітря. Але на АЕС можливі аварії з витіканням радіоактивних речовин.

Чернобильська аварія мала найбільш важкі наслідки, вона завдала великих економічних втрат країні та її населенню. Багато людей одержали великі дози радіоактивного опромінювання, це викликало погіршення здоров'я населення. Подальший розвиток атомної енергетики пов'язаний з підвищенням безпеки роботи АЕС і покращенням технології утилізації радіоактивних відходів.

Контрольні запитання:

1. Дайте визначення поняттю «екологія».
2. Охарактеризуйте поняття « екологічна криза».
3. Перелічіть фізичні фактори, які негативно впливають на рослинний та тваринний світ.
4. Перелічіть хімічні чинники, які негативно впливають на рослинний та тваринний світ.
5. Дайте визначення поняттю «атмосфера».
6. Дайте визначення поняттю «тропосфера».
7. Вкажіть гази, які являються основними компонентами нижчих шарів атмосфери.
8. Назвіть головні види (два) забруднення атмосфери.
9. Вкажіть основні джерела штучного забруднення атмосфери.
10. Охарактеризуйте явище «парниковий ефект».
11. Охарактеризуйте явище «пожежа» та забруднення атмосфери від нього.
12. Вкажіть основні джерела забруднення природних вод (два типи).
13. Охарактеризуйте основні методи боротьби з забрудненням водного ба-сейну.
14. Охарактеризуйте основні методи боротьби з забрудненням атмосфери.
15. Перелічіть основні методи очищення стічних вод.
16. Дайте визначення поняттям «літосфера», «мантія», «ядро», «грунт», «гумус» Землі.
17. Охарактеризуйте поняття «грунт» Землі.

18. Перелічіть фактори, що погіршують якість ґрунту.
19. Охарактеризуйте забруднення вод та ґрунту кислотними гудронами – продуктами нафтової та нафто – хімічної галузей промисловості.
20. Охарактеризуйте «біологічний захист» для попередження радіоактивного опромінювання персоналу АЕС (атомних електростанцій).

Тестові завдання:

1. Маса атмосфери складає:
- A. $5,9 \cdot 10^{13}$ т
 - B. $5,9 \cdot 10^{11}$ т
 - C. $5,9 \cdot 10^{15}$ т
 - D. $5,9 \cdot 10^{25}$ т
2. Вкажіть % атмосфери землі у тропосфері:
- A. 60%
 - B. 50 %
 - C. 30 %
 - D. 80 %
3. Вкажіть вміст (об.%) азоту в атмосфері:
- A. 72,8 об.%
 - B. 73 об.%
 - C. 74,5 об.%
 - D. 78,1 об.%
4. Вкажіть вміст (об.%) кисню в атмосфері:
- A. 29,1 об.%
 - B. 25,6 об.%
 - C. 20,9 об.%
 - D. 23,4 об.%
5. Вкажіть загальну кількість води на Землі:
- A. 1000 млрд. км³
 - B. 1386 млрд. км³

C. 985 млрд. км³

D. 900 млрд. км³

6. Вкажіть товщину літосфери Землі:

A. 10-15 км

B. 15-20 км

C. 20-30 км

D. 30-40 км

7. Вкажіть температуру ядра Землі:

A. 6300°C

B. 5700 °C

C. 5000 °C

D. 5100°C

8. Вкажіть тиск ядра Землі:

A. 300 МПа

B. 350 МПа

C. 250 МПа

D. 400 МПа

9. Чи перевищують ресурси ядерного палива ресурси органічного палива:

A. Не значно

B. Ні

C. Значно

D. Дорівнюють

10. Основні матеріали біологічного захисту це –

A. Кислоти, бетон

B. Луги, вода

C. Бетон, вода, серпентиновий пісок

D. Кислоти, луги, бетон

Відповіді на тестові завдання:

№	6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	6.6
1	A	A	A	C	B	C
2	C	A	C	A	C	D
3	D	C	B	B	B	D
4	B	B	A	C	A	C
5	A	C	B	C	C	B
6	C	C	C	C	A	D
7	D	A	A	B	B	B
8	B	A	B	D	C	B
9	A	A	B	D	D	C
10	A	A	A	B	A	C
11	C	C	B	D	B	
12	C		A	D	A	
13			A			
14			B			
15			B			

Словарь терминів

Аніони – негативно заряджені іони.

Анодом називається електрод, на якому відбувається процес окиснення (негативний полюс гальванічного елемента).

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

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

Буферні розчини – це системи (зазвичай суміші слабких кислот або основ з їх солями), які мають певні значення рН, що здатне майже не зазначати змін у процесі досліда.

Валентність – число ковалентних зв'язків, які утворює атом даного елемента в основному або збудженому стані як по обмінному, так і по донорно-акцепторному механізмах або це кількість орбіталей валентного рівня, які беруть участь в утворенні хімічного зв'язку

Відновник – це речовина, до складу якої входить елемент, що окиснюється.

Відносна молекулярна M_r (атомна A_r) маса речовини – відношення маси молекули (або атома) даної речовини до $1/12$ маси атома Карбону ^{12}C

Водневий показник (рН) - це величина, яка характеризує кислотність середовища, яка є десятковим логарифмом концентрації іонів гідрогену зі знаком мінус

Гетерогенна реакція – хімічна реакція, що відбувається в неоднорідному середовищі (гетерогенній системі) – між речовинами, які перебувають у різних фазах (твердій і рідкій, газоподібній і рідкій тощо)

Гідролізом солей називається обмінна реакція взаємодії іонів розчиненої солі з водою, в результаті якої утворюються малодисоційовані сполуки та змінюється рН середовища.

Гомогенна реакція – це хімічна реакція, що відбувається в однорідному середовищі (гомогенній системі), наприклад, у газоподібній суміші або у рідкому розчині

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

Діелектрична проникність (ϵ) - це величина, що показує, у скільки разів сила взаємодії між двома зарядами у даному середовищі менша порівняно з силою їх взаємодії у вакуумі.

Добуток розчинності (ДР) – стала величина (за певних температур і тиску), яка є добутком концентрацій відповідних іонів у насиченому розчині.

Електроліз – це сукупність процесів, що відбуваються на електродах при протіканні постійного електричного струму через розчин або розплав електроліту.

Електролітична дисоціація – процес розпаду речовини на заряджені частинки (іони)

Електроосмос – це явище протікання рідини через капілярні системи під дією різниці потенціалів електричного поля, було відкрито у 1809 р. професором Московського університету Ф. Ф. Рейссом.

Електрон – 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

Електрофорез – це явище, яке полягає в тому, що під час пропускання постійного електричного струму між електродами, зануреними у колоїдний розчин, колоїдні часточки переміщуються до одного з електродів – катода або анода.

Емульсія - це дисперсна система, що складається з двох або більш рідких дисперсних фаз (взаємно нерозчинених).

Енергія активації – це надлишкова енергія в порівнянні з середньою, яку повинні мати реагуючі частинки, щоб їх зіткнення спричинили хімічні взаємодії

Енергія іонізації – мінімальна енергія, яку потрібно затратити для відщеплення електрона від незбудженого атома з перетворенням останнього на позитивно заряджений іон

Енергія спорідненості атома до електрона – мінімальна енергія, що виділяється в процесі приєднання електрона до нейтрального атома

Інгібітори (негативні каталізатори) – речовини, які сповільнюють швидкість реакції

Жаростійкість – це здатність металу чинити опір корозії за високих температур.

Жароміцність – це здатність металу підтримувати свої механічні властивості за високих температур

Індикатори - органічні речовини, які змінюють свій колір під дією іонів Гідрогену, за допомогою кислотно-основних індикаторів визначають кислотність середовища.

Істинними розчинами називаються дисперсні системи, в яких молекули або іони твердої речовини рівномірно розподілені серед молекул розчинника

Каталізатори – речовини, які прискорюють швидкість реакції, але не витрачаються в результаті її перебігу

Каталітичні отрути - речовини, що знижують або повністю знищують активність каталізатора

Катіони – позитивно заряджені іони.

Катодом називається електрод, на якому відбувається процес відновлення (позитивний полюс гальванічного елемента).

Кислоти - це сполуки, які дисоціюють у водному розчині з утворенням катіонів гідрогену

Кислотність основ визначають числом гідроксид-іонів, які утворюються при їх дисоціації

Коагуляція – це процес збільшення розмірів часточок дисперсної фази колоїдної системи.

Коефіцієнт розчинності – величина, яка показує масу твердої речовини, що розчиняється у 100 г води при даній температурі (до утворення насиченого розчину).

Колоїдними системами називаються дисперсні системи, в яких розміром частинок дисперсної фази знаходиться у межах від 1 до 100 нм.

Концентрація розчиненої речовини величина, яка є відношенням кількості або маси розчиненої речовини до об'єму розчину

Корозія – це руйнування металів внаслідок їх хімічної або електрохімічної взаємодії з навколишнім середовищем

Ланцюговими називаються реакції, які включають велику кількість стадій, що відбуваються послідовно

Масова частка — це відношення маси розчиненої речовини до маси розчину.

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

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

Окисник – це речовина, до складу якої входить елемент, що відновлюється під час реакції.

Окисно-відновними реакціями називаються реакції, що протікають із зміною ступеня окиснення елементів, які входять до складу реагуючих речовин.

Осмоз – явище проникнення молекул розчинника в розчин крізь напівпроникну перетинку.

Осмотичний тиск – це тиск, який слід прикласти до розчину, щоб осмос припинився.

Основність кислоти визначають числом іонів Гідрогену, що утворюються унаслідок дисоціації однієї молекули кислоти.

Основи - це сполуки, які дисоціюють з утворенням гідроксид-іонів

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

Піни – це комірково-плівочна колоїдна система, окремі бульбочки (комірки) якої пов'язані одна з одною розділяючими плівками з утворенням загального каркасу.

Промотори - речовини, що підвищують активність каталізаторів

Поверхнево-активні речовини (ПАР) – це речовини які поглинають поверхнею та знижують поверхневий натяг.

Радіоактивність – самочинне перетворення нестійких ядер атомів одного хімічного елемента на ядра атомів іншого елемента, яке супроводжується випусканням елементарних частинок

Реакція горіння є типовою окисно-відновною реакцією, у якій кисень повітря виступає як окисник, а горюча речовина як відновник.

Розчини - гомогенні термодинамічно стійкі системи змінного складу з двох і більшого числа компонентів.

Розчинення – процес переходу речовини, яку розчиняють, у товщу розчинника, який відбувається згідно з законами дифузії.

Самозайманням називається процес, що описується реакцією між сильними окисниками та відновниками, який відрізняється тим, що процес горіння може початися за відсутності джерела запалювання, а лише за рахунок тепло-виділення внаслідок хімічної реакції.

Седиментація – це процес поступового осідання часточок дисперсної фази у колоїдній системі з утворенням осаду.

Ступінь окислення – це умовний заряд атома в молекулі, розрахований виходячи з припущення, що молекула складається з іонів.

Суспензія – це грубодисперсна система, в якій дисперсна фаза – тверда речовина, а дисперсійне середовище рідина.

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

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

Хімічна кінетика – розділ хімії, що вивчає швидкість перебігу різних хімічних реакцій

Хімічна термодинаміка – частина хімічної науки, що вивчає енергетичні зміни, які супроводжують хімічні процеси

Хімічний зв'язок — це наслідок взаємодії електронів і ядер атомів, що приводить до зменшення енергії системи

Хімічна рівновага – стан системи реагуючих речовин (оборотної реакції), за якого швидкості прямої та зворотної реакцій стають однаковими

Хімічні джерела струму – це пристрої, в яких енергія окисно-відновних реакцій перетворюється безпосередньо на електричну.

Карбоновий скелет – це каркас органічної молекули, який являє собою послідовність хімічно зв'язаних між собою атомів Карбону.

Функціональні групи – це активні центри органічних молекул. Вони визначають фізичні та хімічні властивості органічних сполук.

Алкани – найпростіші вуглеводні. В молекулах яких всі атоми Карбону зв'язані між собою простими одинарними σ - зв'язками.

Гомологічним – називається такий ряд подібних за будовою сполук, у якому кожен наступний член кількісним та якісним складом відрізняється від попереднього на гомологічну різницю – CH_2 .

Гомологі – це сполуки, що мають однакові функціональні групи, але відрізняються числом атомів Карбону, мають подібні фізичні та хімічні властивості.

Структурні ізомери – це речовини, що мають однаковий кількісний та якісний склад, але відрізняються порядком зв'язування атомів у молекулі.

Просторові ізомери (або стереоізомери) – це речовини, що мають однаковий кількісний та якісний склад і порядок зв'язування атомів у молекулі, але відрізняються одна від одної їх розташуванням у просторі.

Геометрична ізомерія (або цис-транс-ізомерія) – вид ізомерії, пов'язаний з різним положенням замісників відносно кратного зв'язку.

Оптична (дзеркальна) ізомерія – виникає, якщо в молекулі органічної сполуки є наявність sp^3 - гібридизованого атома Карбону, зв'язаного з чотирма різними замісниками.

Хіральним (або асиметричним) – називається sp^3 - гібридизований атом Карбону, зв'язаний з чотирма різними замісниками.

Оптичні ізомери – сполуки, які мають однакові фізичні та хімічні властивості, але по різному відносяться до поляризованого світла, а саме обертають площину поляризації на той самий кут, але у протилежних напрямках (якщо один обертає ліворуч, то другий на такий самий кут – праворуч).

Статична полярність ковалентного зв'язку – полярність зв'язку, обумовлена електронегативністю атомів.

Динамічна полярність ковалентного зв'язку (або поляризованість) – пов'язана з виникненням полярних центрів під впливом реагентів, розчинників, каталізаторів.

Поляризованість зв'язку - це зміна розподілу його електронної густини під дією зовнішніх чинників.

Просторова напрямленість зв'язків - розташування зв'язків у просторі між атомами в молекулі згідно з електронними конфігураціями орбіталей, які їх утворюють.

Валентний кут – кут між напрямками зв'язків.

Перший валентний стан атома Карбону – sp^3 - гібридизація атомних орбіталей атома Карбону.

Другий валентний стан атома Карбону – sp^2 - гібридизація атомних орбіталей атома Карбону.

Третій валентний стан атома Карбону – sp - гібридизація атомних орбіталей атома Карбону.

Електронний ефект – зміщення електронних пар (електронної густини) у молекулі під впливом замісників.

Електроноакцепторні замісники – атоми або атомні групи, які зміщують електронну густину на себе.

Електронодонорні замісники – атоми або атомні групи, які зміщують електронну густину від себе.

Індуктивний ефект (I) – зміщення електронної густини вздовж ланцюга одинарних σ - зв'язків.

Мезомерний ефект (М) - зміщення електронної густини вздовж ланцюга сполучених кратних π -зв'язків.

Радикальні реакції – реакції, які перебігають внаслідок гомолітичного розриву ковалентного зв'язку.

Іонні реакції – реакції, які супроводжуються гетеролітичним розривом дуже полярних ковалентних зв'язків, внаслідок чого пара електронів залишається з однією частинкою, яка набуває заряду *мінус*, а інша – *плюс*.

Вуглеводні – сполуки, що містять у своєму складі атоми Карбону, зв'язані лише з атомами Гідрогену.

Аліфатичні карбонові скелети – не замкнуті карбонові скелети.

Циклічні карбонові скелети – замкнуті карбонові скелети.

Первинний атом Карбону – атом Карбону у карбоновому скелеті, який утворює лише один зв'язок з іншими атомами Карбону.

Вторинний атом Карбону – атом Карбону у карбоновому скелеті, який утворює два зв'язку з іншими атомами Карбону.

Третинний атом Карбону – атом Карбону у карбоновому скелеті, який утворює три зв'язку з іншими атомами Карбону.

Четвертинний атом Карбону – атом Карбону у карбоновому скелеті, який утворює чотири зв'язку з іншими атомами Карбону.

Насичені (або предельні) органічні сполуки – сполуки, що містять лише одинарні карбон-карбонові – зв'язки.

Ненасичені (або непредельні) органічні сполуки – сполуки, що містять подвійні або потрійні карбон-карбонові – зв'язки.

Ациклічні сполуки – сполуки, молекули яких складаються з відкритих (незамкнених) карбонових ланцюгів – прямих або розгалужених.

Карбоциклічні сполуки – такі сполуки, які утворюють замкнені ланцюги лише з атомів Карбону.

Гетероциклічні сполуки – це сполуки, які замкнені в ланцюги та містять крім атомів Карбону, атоми інших елементів (переважно N, S, O).

Хімічна номенклатура – це сукупність правил назвоутворення окремих сполук та їх класів.

Циклоалкани або циклопарафіни – сполуки, молекули яких мають замкнуті цикли з атомів Карбону, сполучених одинарними зв'язками.

Алкени (ненасичені або непредельні вуглеводні) – вуглеводні з подвійними зв'язками.

Правило Марковнікова – приєднання H_2O та $HHal$ до несиметричних алкенів відбувається таким чином: атом Гідрогену приєднується до найбільш гідрогенізованого атома Карбона при кратному зв'язку.

Алкадієни (дієнові вуглеводні) – сполуки з відкритим ланцюгом, які містять два подвійні зв'язки.

Аленові або кумульовані дієни – дієни, у яких обидва подвійні зв'язки знаходяться біля одного карбонового атому.

Кон'юговані дієни – дієни, в яких подвійні зв'язки розділені одним простим зв'язком.

Дієни з ізольованими зв'язками – дієни, в яких подвійні зв'язки розділені більш ніж одним простим зв'язком.

Алкіни (ацетиленові вуглеводні) – вуглеводні, які містять у молекулі один потрійний зв'язок, який складається з одного σ - та двох π - зв'язків.

Реакція Кучерова – реакція приєднання води в присутності солей меркурію (II) у кислому середовищі.

Ароматичні вуглеводні (арени) – вуглеводні, в молекулах яких міститься один або декілька бензенових кілець.

Одноядерні або моноциклічні арени – ароматичні вуглеводні ряду бензолу (бензену), які містять одне бензольне ядро.

Багатоядерні або поліциклічні арени - ароматичні вуглеводні, які містять два або декілька бензенових кілець.

Замісники (орієнтанти) I роду – замісники, які містять атоми, які мають неподілені пари електронів, електронна густина яких змінюється у бік бензенового кільця.

Замісники (орієнтанти) II роду – замісники, які містять атоми, які дезактивують бензенове кільце. Для цих замісників характерна наявність кратних зв'язків або позитивного заряду.

Спирти – гідроксильні похідні вуглеводнів, у молекулах яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені гідроксильною групою: –ОН.

Ароматичні спирти – гідроксильні похідні ароматичних вуглеводнів, у яких група –ОН знаходиться у бічному ланцюгу.

Феноли - гідроксильні похідні ароматичних вуглеводнів, у яких група –ОН зв'язана з атомом Карбону бензольного ядра.

Ненасичені одноатомні спирти – такі спирти, в яких гідроксильна група сполучена з ненасиченим вуглеводневим залишком.

Насичені одноатомні спирти – такі спирти, в яких гідроксильна група з'єднана з насиченим вуглеводневим залишком.

Прості ефіри (етери) – це похідні спиртів, фенолів, які утворюються в результаті заміщення атома Гідрогену гідроксильної групи вуглеводневим залишком.

Альдегіди – це сполуки, в яких карбонільна група сполучена з вуглеводневим залишком і Гідрогеном.

Кетони - це сполуки, в яких карбонільна група сполучена з двома вуглеводневими залишками.

Альдегідна група – група: $-\text{C}=\text{O}$ - функціональна група альдегідів.



Кетогрупа – група: $-\text{C}=\text{O}$ - функціональна група кетонів.

Альдольна та кротонова конденсація – це реакція між альдегідами та кетонами, кінцевим продуктом якої є альдоль, а потім ненасичений альдегід.

Бензоїнова конденсація – реакція конденсації між двома молекулами бензальдегіду.

Реакція С. Канніцаро – реакція диспропорціювання ароматичних альдегідів.

Естеровая конденсація В. Тищенко - реакція диспропорціювання ароматичних або аліфатичних альдегідів, кінцевим продуктом якої є естер (складної ефір).

Диальдегіди – сполуки, які містять дві альдегідні групи.

Дикетони – сполуки, які містять дві кетогрупи.

Хінони – циклічні карбонільні сполуки неароматичного характеру.

Карбонові кислоти – сполуки, які містять карбоксильну групу.

Основність карбонових кислот – визначається кількістю карбоксильних груп.

Атомність карбонових кислот – визначається кількістю гідроксильних груп.

Монокарбонові ненасичені кислоти – належать карбонові кислоти у вуглеводневому радикалі яких міститься один або декілька подвійних чи потрійних зв'язків та одна карбоксильна група.

Монокарбонові насичені кислоти – належать карбонові кислоти у вуглеводневому радикалі яких міститься лише прості одинарні зв'язки та одна карбоксильна група.

Ароматичні двоосновні кислоти – похідні ароматичних вуглеводнів, у яких обидва атома Гідрогену в ароматичній системі заміщені на дві карбоксильні групи.

Ненасичені двоосновні кислоти – похідні ненасичених вуглеводнів, у яких обидва атома Гідрогену заміщені на дві карбоксильні групи.

Складні ефіри (естери) – це похідні спиртів, фенолів та карбонових кислот або їх похідних (ангідридів та хлорангідридів).

Реакція Вагнера – окиснення ненасичених сполук за місцем кратного зв'язку KMnO_4 в нейтральному або лужному середовищі.

Реакція естерифікації – реакція одержання естерів.

Реакція етерифікації – реакція одержання етерів.

Жири – природні естери трьохатомного спирту гліцерину та вищих жирних кислот.

Мила – солі вищих жирних кислот, переважно стеаринової та пальмітинової.

Галогенкарбонові кислоти або галогенкислоти – похідні карбонових кислот, у вуглеводневому радикалі яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені на атоми галогенів.

Гідроксикарбонові кислоти або гідроксикислоти - похідні карбонових кислот, у вуглеводневому радикалі яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені на гідроксильну групу.

Амінокарбонові кислоти або амінокислоти - похідні карбонових кислот, у вуглеводневому радикалі яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені на аміногрупу.

Оксокарбонові кислоти: альдегідо- та кетонокислоти - похідні карбонових кислот, у вуглеводневому радикалі яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені на альдегідну- або кетогрупи.

Білки – складні нітрогенвмісні органічні сполуки, біополімери, молекули яких представляють собою з'єднані пептидними зв'язками у певній послідовності залишки α - амінокислот.

Список основної використаної літератури

1. Глинка Н. Л. Общая химия : учеб. для бакалавров / Н. Л. Глинка. – 18-е изд., перераб. и доп. – М. : Юрайт, 2012. – 898 с.
2. Лучинский Г. П. Курс химии : учеб. / Г. П. Лучинский. – М. : Высшая шк., 1985. – 416 с.
3. Курс общей химии : учеб. для вузов / Н. В. Коровин и др. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая шк., 1990. – 445 с.
4. Введение в общую химию : учеб. пособие для вузов / под общ. ред. Г. П. Лучинского. – М. : Высшая шк., 1980. – 256 с.
5. Фролов В. В. Химия : учеб. пособие для вузов / В. В. Фролов. – М. : Высшая шк., 1986. – 543 с.
6. Харин А. Н. Курс химии : учеб. для приборостроит. спец. вузов / А. Н. Харин, Н. А. Катаева, Л. Т. Харина. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высшая шк., 1983. – 511 с.
7. Левант Г. Е. Практикум по общей химии : учеб. пособие для нехим. спец. вузов / Г. Е. Левант, Г. А. Райцын. – М. : Высшая шк., 1971. – 336 с.
8. Павлов Н. Н. Теоретические основы общей химии : учеб. пособие / Н. Н. Павлов. – М. : Высшая шк., 1978. – 304 с.
9. Васильева З. Г. Лабораторные работы по общей и неорганической химии : учеб. пособие / З. Г. Васильева, А. А. Грановская, А. А. Таперова. – 2-е изд., испр. – М. : Химия, 1986. – 286 с.
10. Глинка Н. Л. Задачи и упражнения по общей химии : учеб. пособие / Н. Л. Глинка. – 23-е изд., испр. – Л. : Химия, 1985. – 263 с.

Список рекомендованої літератури

1. Гольбрайх З. Е. Сборник задач и упражнений по химии : учеб. пособие / З. Е. Гольбрайх, Е. И. Маслов. – 6-е изд. – М. : Высшая шк., 2004. – 383 с.
2. Органічна хімія : підруч. : у 3-х кн. Кн. 1: Основи будови органічних сполук / В. П. Черних [та ін.] ; ред. В. П. Черних. – Х. : Основа, 1993. – 145 с.
3. Органічна хімія : підруч. : у 3-х кн. Кн. 2: Вуглеводні та їх функціональні похідні / В. П. Черних [та ін.] ; ред. В. П. Черних. – Х. : Основа, 1996. – 480 с.
4. Органічна хімія : підруч. : у 3-х кн. Кн. 3: Гетероциклічні та природні сполуки / В. П. Черних [та ін.] ; ред. В. П. Черних. – Х. : Основа, 1997. – 254 с.
5. Петров А. А. Органическая химия : учеб. / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. – 5-е изд., перераб. и доп. – СПб. : Высш. шк., 2002. – 624 с.
6. Писаренко А. П. Курс органической химии : учеб. / А. П. Писаренко, З. Я. Хавин. – М. : Высшая шк., 1985. – 527 с.
7. Нечаев А. П. Органическая химия : учеб. / А. П. Нечаев, Т. В. Еременко. – М. : Высш. шк., 1985. – 463 с.

Навчальне видання

ХІМІЯ

Підручник

Авторський колектив:

КІРЄЄВ Олександр Олександрович
АЛЕКСАНДРОВ Олександр Валентинович
ЦИХАНОВСЬКА Ірина Василівна
ВЕДЕРНИКОВА Ірина Олексіївна
КОВАЛЬ Алла Олександрівна

Випускні дані вказуються згідно
з ДСТУ 4861:2007, пункти: 5.1.12 - 5.1.12.5
дата підписання видання до друку;
формат паперу та частка аркуша;
гатунок паперу;
спосіб друку;

гарнітура, якою набрано основний текст;
об'єм видання в умовних друкованих та обліково-видавничих аркушах;
тираж (наклад) в примірниках;
номер замовлення (надається друкарнею чи фірмою, що виконує друк);
назва та адреса видавця;
назва та адреса друкарні;

інформація про видачу видавцю та виготівнику свідоцтва про внесення до Держ. реєстру України видавців,
виготівників і розповсюджувачів видавничої продукції