

**В. В. СУХАН, Т. В. ТАБЕНЬСКА,
А. Й. КАПУСТЯН, В. Ф. ГОРЛАЧ**

Хімія

**ПОСІБНИК
ДЛЯ ВСТУПНИКІВ
ДО ВУЗІВ**

**Затверджено Міністерством освіти
України як навчальний посібник
для абітурієнтів**

**КИЇВ
«ЛИБІДЬ»
1993**

РОЗДІЛ ПЕРШИЙ

ЗАГАЛЬНА ХІМІЯ

1. ПРЕДМЕТ І ЗАДАЧІ ХІМІЇ

1.1. ЯВИЩА ФІЗИЧНІ ТА ХІМІЧНІ

Людина живе на Землі в матеріальному світі, який безперервно змінюється. Усе, що існує незалежно від людської свідомості та прямим або непрямим шляхом може діяти на людські органи чуття, об'єднується поняттям *«матерія»*. Розрізняють два види матерії: *речовину* і *поле*. З речовин складаються матеріальні об'єкти, що оточують людей.

Матерія знаходиться в стані безперервного руху та взаємодії. Розрізняють такі форми руху матерії: *фізичну, хімічну, біологічну та соціальну*. Кожну форму вивчає відповідна наука.

Фізика вивчає фізичну форму руху. *Фізичні явища не пов'язані з перетворенням одних речовин на інші*. До них належать механічні, теплові, електромагнітні, атомні, ядерні тощо. Їх можна пояснити рухом і взаємодією елементарних часток і полів.

Хімія вивчає хімічну форму руху матерії, тобто хімічні явища. *Хімічні явища, або хімічні реакції, полягають у перетворенні одних речовин на інші без зміни складу ядер атомів*

Ознаками хімічних реакцій є енергетичний ефект (виділення теплоти, світла або поглинання теплоти), зміна забарвлення, утворення газу, осаду або розчинення осаду, поява чи зникнення запаху.

Хімічні явища обумовлені взаємодією атомів, у результаті якої утворюються молекули, іонні асоціати тощо.

Хімія вивчає речовини, їх властивості, склад, будову і перетворення. Найважливішими задачами хімії є дослідження будови речовин, знаходження зв'язків їх будови з властивостями та реакційною здатністю, розробка методів добування речовин з наперед заданими властивостями, інтенсифікація промислових виробництв, створення безвідходних технологій, використання енергії хімічних перетворень.

1.2. МІСЦЕ ХІМІЇ СЕРЕД ПРИРОДНИЧИХ НАУК

Хімія посідає центральне місце серед природничих наук і в суспільному виробництві. Вона поєднує абстрактні фізичні та хімічні уявлення з біологічними і геологічними процесами, явищами живої та неживої

природи. Хімічна форма руху матерії — це вища єдність фізичних форм, але вона є нижчою за біологічну. Багато хімічних перетворень відбувається під дією фізичних факторів — теплоти, електричного струму, випромінювання тощо. Біологічні зміни обумовлені послідовними хімічними реакціями. Деякі фізичні явища — електричний струм у гальванічному елементі, теплота, що виділяється під час згоряння речовин, також є результатом хімічних процесів.

Основою технологічних процесів у багатьох галузях народного господарства (металургійна, медична, харчова, легка промисловість, енергетика, будівництво, електроніка, сільське господарство) є хімічні реакції.

Хімічна промисловість — це одна з найважливіших галузей важкої індустрії, яка виробляє мінеральні та органічні добрива, хімічні засоби захисту рослин, хімічні волокна, пластмаси, синтетичні смоли, лаки та фарби, синтетичні миючі засоби, продукти переробки нафти, лікарські та вибухові речовини, каучук, гуму, каталізатори, а також основні хімічні сполуки — сірчану та азотну кислоти, аміак, етанол, етилен тощо.

До 1984 р. було відомо більше 7 млн хімічних сполук. Щорічно їх реєструється близько 0,5 млн (приблизно одна сполука кожної хвилини). До них належать 1,5 тис. пестицидів, 4 тис. лікарських препаратів, 38 тис. потенційно токсичних речовин і 50 тис. промислових або таких, що мають практичне значення.

Хімічні знання необхідні всім людям незалежно від їх фаху з багатьох причин. По-перше, без них неможливе формування наукового світогляду; по-друге, ці знання забезпечать раціональну поведінку, а в багатьох випадках і елементарну безпеку в повсякденному житті та діяльності в усіх галузях виробництва, культури, науки, не пов'язаних з хімією безпосередньо; по-третє, вони є основою екологічних знань, які необхідні для збереження природного середовища; по-четверте, знання хімії потрібне для усвідомлення її ролі у вирішенні сировинних, енергетичних, харчових та медичних проблем людства, а також для запобігання хемофобії населення.

1.3. ЕКОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ ХІМІЇ

Розвиток промисловості та транспорту, збільшення населення, прокинення людини в космос, інтенсифікація сільського господарства (використання добрив, засобів захисту рослин), перевезення нафтопродуктів, поховання небезпечних хімічних речовин на дні морів та океанів, а також відходів атомних електростанцій, пароплавів, човнів, випробування ядерної зброї — все це джерела глобального і зростаючого забруднення природного середовища — землі, води, повітря. У біосфері постійно перебуває близько одного мільйона різних хімічних сполук природного походження — оксиди вуглецю, сірки, азоту, озон,

метали (с винець, кадмій, берилій, ртуть тощо) та їх сполуки, органічні речовини (вуглеводні, хлоро-, фосфоро-, нітропохідні), радіоактивні та тверді речовини (сажа, пил, пісок, попіл), гербіциди, пестициди, нітрати, а також продукти взаємодії всіх цих речовин під впливом сонячного світла, які є більш токсичними, ніж вихідні. З 6 тис. речовин, перевірених на канцерогенну активність, 1,5 тис. виявилися небезпечними для життя людини. Київ, Донецьк, Харків, Одеса належать до міст, у повітряному басейні яких концентрації забруднювачів більш ніж у десять разів перевищують максимально допустимі.

Хімія та екологічні проблеми взаємозв'язані. Поверхневий погляд на їх зв'язок може призвести до висновку, що ці проблеми викликані хімією і розв'язання їх просте — скоротити хімічне виробництво. Але хімічна промисловість посідає не перше місце в забрудненні навколишнього середовища, поступаючись перед металургією та теплоенергетикою. Крім того, хімічні знання та технології відіграють мало не головну роль у вирішенні сучасних і майбутніх екологічних проблем незалежно від джерела їх виникнення. Назвемо головні напрями вивчення та розв'язання проблем збереження та охорони природи за допомогою хімії:

- моніторинг, тобто аналітичний контроль навколишнього середовища;

- токсикологічні дослідження, зокрема оцінка канцерогенної та мутагенної активності хімічних речовин;

- створення мало- і безвідхідних виробництв, енерго- і ресурсозберігаючих технологій;

- очищення та переробка стічних вод, відхідних та вихлопних газів, твердих відходів;

 - конверсія хімічної зброї;

 - хімічні катастрофи та хімічна безпека;

- поведінка та розподіл хімічних речовин (природних і антропогенних) у екологічних системах (регіональний рівень) і геосфері — атмосфері, гідросфері та верхній літосфері (біосферний рівень);

- глобальні біогеохімічні цикли елементів і хімічна стійкість біосфери;

 - соціальні та психологічні проблеми, зокрема хемофобія;

- освіта та виховання: екологічне — хіміків, хімічне — екологів і хіміко-екологічне — населення.

Роль хімії в охороні повітряного басейну та водойм полягає не тільки в знищенні та очищенні відходів, але й у перебудові технологічних процесів, тобто в створенні безвідхідних технологій.

2. АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЕ ВЧЕННЯ

2.1. ДЖЕРЕЛА ВИНИКНЕННЯ

Ще давньогрецькі філософи вважали, що речовини складаються з дуже маленьких часток — атомів. Проте довести це експериментально вони не могли. Конкретніші уявлення про атом виникли значно пізніше, внаслідок розвитку фізики та хімії, що базувався на науковому експерименті. У XVII ст. англійський вчений Р. Бойль (1627—1691), хімічні уявлення якого ґрунтувалися на атомістиці, пояснив усі хімічні зміни об'єднанням та роз'єднанням атомів. У XVIII ст. М. Ломоносов (1711—1765) сформулював основні положення атомно-молекулярного вчення. Він виділив два типи «первісних часток тіл» — атоми та молекули, які назвав «елементами» та «корпускулами». Це вчення випередило свій час більше ніж на сторіччя. На превеликий жаль, фізики та хіміки довгий час не могли ним скористатися, оскільки праці М. Ломоносова у цій галузі були видані лише в 1904 р. завдяки клопотанням російського вченого Б. Меншуткіна (1874—1938).

Наприкінці XVIII — початку XIX ст. внаслідок швидкого розвитку хімії працями вчених різних країн було створено базу для кількісної розробки атомно-молекулярного вчення. Англійський вчений Дж. Дальтон (1766—1844) сформулював закон кратних співвідношень та ввів поняття атомної ваги (сучасна назва — атомна маса). Француз Ж. Гей-Люссак (1778—1850) відкрив закон об'ємних співвідношень, для пояснення якого італієць А. Авогадро (1776—1850) у 1811 р. запропонував визначення молекули як здатної до самостійного існування найменшої частки речовини, що складається з атомів. Він також висунув гіпотезу, що пізніше одержала назву закону Авогадро.

На початку XIX ст. французи Ж. Пруст (1754—1806) і К. Бертолле (1748—1822) визначили та розмежували поняття «хімічна сполука» та «механічна суміш». Ж. Пруст у 1808 р. сформулював закон сталості складу речовини. Чітке визначення понять атом і молекула дав у 1858 р. італієць С. Каніццаро (1826—1920). Ці визначення були прийняті у 1860 р. на Першому Міжнародному конгресі хіміків у м. Карлсруе. Так було створено атомно-молекулярне вчення. Воно було підтверджене та розвинене відкриттям у 1869 р. Д. Менделєєвим (1834—1907) періодичного закону хімічних елементів, розробкою в 1861 р. О. Бутлеровим (1828—1886) теорії хімічної будови органічних сполук, проголошенням у 1973 р. голландцем Я. Ван-дер-Ваальсом (1837—1923) принципу неперервності рідкого та газоподібного станів речовин, працями голландця Я. Вант-Гоффа (1852—1911) у галузі хімічної кінетики та ін.

Таким чином, наприкінці XIX — початку XX ст. атомно-молекулярне вчення одержало наукове обґрунтування — було експериментально доведено, що атоми та молекули існують об'єктивно і мають складну будову. Атомно-молекулярне вчення є одним з найголовніших у природничих науках.

2.2. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ

Визначення основних положень атомно-молекулярного вчення в різних джерелах дещо різняться. Найбільше відповідають сучасним уявленням такі положення.

1. Речовини мають дискретну будову. Вони складаються з часток (структурних елементів речовини) — молекул, атомів або іонів.
2. Частки речовини (молекули, атоми або іони) неперервно, безладно рухаються.
3. Між складовими частками речовини (молекулами, атомами або іонами) діють сили взаємного притягання та відштовхування.
4. Між складовими частками речовини є відстані.
5. Молекули складаються з атомів.
6. Молекули зберігаються під час фізичних реакцій і руйнуються під час хімічних.
7. Атоми зберігаються під час хімічних реакцій — при цьому відбувається їх перегруповання, що призводить до утворення нових речовин.
8. Різноманітність речовин обумовлена різними сполученнями атомів.

Внаслідок сполучення атомів можуть виникати речовини молекулярної будови (утворені молекулами) і немолекулярної будови (утворені атомами або іонами).

2.3. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ

Основними поняттями атомно-молекулярного вчення є «молекула», «атом», «хімічний елемент», «проста та складна речовини».

МОЛЕКУЛА. Назва поняття походить від лат. *moles* — маса.

Визначення. Молекула — це здатна до самостійного існування найменша частка речовини, що зберігає хімічні властивості цієї речовини.

Характеристика. 1. Молекули — це реально існуючі частки, природні об'єкти. Існування молекул підтверджується багатьма експериментально доведеними фактами: розчиненням речовин, зміною їх агрегатного стану, поширенням запахів, зміною розмірів тіл зі зміною температури, явищами дифузії та броунівського руху тощо.

2. Як реальні частки молекули мають розміри та масу. Розміри молекул становлять 10^{-10} — 10^{-7} м, тобто це дуже малі частки. У воді масою 0,018 кг міститься $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул. Маса окремої молекули має дуже мале значення. Так, маса молекули води дорівнює $2,895 \times 10^{-26}$ кг.

3. Молекула — найменша частка речовини молекулярної будови, що зберігає її хімічні властивості.

Відомо, що речовина має фізичні та хімічні властивості. Фізичні — це агрегатний стан, колір, смак, запах, густина, температура плавлення

ти киління, електропровідність, діелектрична проникність тощо, хімічні — здатність речовин вступати в хімічну взаємодію з іншими речовинами. Не можна сказати, що молекула зберігає всі властивості речовини. Наведені фізичні властивості притаманні сукупності молекул. Кожна окрема молекула має хімічні властивості речовини та власні фізичні (дипольний та магнітний моменти, здатність до поляризації, магнітна сприйнятливність тощо).

4. Молекули складаються з атомів, які з'єднані між собою хімічними зв'язками в певній послідовності та певним чином орієнтовані в просторі.

Число атомів у молекулах становить від двох (H_2 , O_2 , HI тощо) до кількох тисяч (вітаміни, гормони, білки). Атоми благородних газів (He , Ar , Kr , Xe , Rn) інколи називають одноатомними молекулами.

Склад молекули — це важлива характеристика молекули та речовини. Він описується хімічними формулами.

5. Усі молекули однієї речовини мають однаковий склад, розміри, масу, властивості. Молекули різних речовин різняться за складом, розмірами, масою, властивостями.

6. Між молекулами є відстані. Вони обумовлені агрегатним станом: у газах — 10^{-8} — 10^{-7} м, у твердих речовинах — 10^{-10} м. Саме тому при переході з твердого стану в газоподібний об'єми речовин збільшуються приблизно в тисячу разів.

7. Молекули неперервно рухаються. У твердих речовинах вони здійснюють хаотичний коливальний рух навколо положень рівноваги, в рідинах — також хаотичний коливальний рух навколо положень рівноваги та прямолінійне переміщення в нові положення рівноваги, в газах — обертальний та прямолінійний рух.

8. Під час фізичних явищ молекули зберігаються, під час хімічних — руйнуються — розкладаються на атоми або групи атомів, які поєднуються в нові комбінації, утворюючи нові речовини.

Так, зі зміною агрегатного стану води (фізичне явище) її молекули не змінюються — змінюються відстані між ними та характер руху молекул. Внаслідок взаємодії води з натрієм $2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$ (хімічне явище) її молекули руйнуються, і атоми водню та кисню у нових комбінаціях входять до складу нових речовин — гідроксиду натрію та водню.

9. Кількісною характеристикою молекули є відносна молекулярна маса.

Межі застосовності. Не всі речовини складаються з молекул. Молекулярну будову мають більшість органічних та частина неорганічних речовин, наприклад прості речовини — деякі неметали (азот N_2 , кисень O_2 , озон O_3 , фтор F_2 , хлор Cl_2 , бром Br_2 , йод I_2), складні — галогеніди, сульфідні, гідриди неметалів і безводні неорганічні кислоти.

Більшість неорганічних речовин (основні оксиди, луги, солі) складаються з іонів. Носієм хімічних властивостей речовини в них є умовні частки, що відображають стехіометричний склад речовини — асоціати

іонів, наприклад NaCl , KOH , K_2SO_4 , які не є молекулами. Тому не можна застосовувати поняття «молекула» щодо речовини з іонною будовою.

АТОМ. Назва поняття походить від гр. *atomos* — неподільний.

Визначення. *Атом — це хімічно неподільна електронейтральна частка речовини, що складається з позитивно зарядженого ядра та негативно заряджених електронів.*

Існують також інші визначення цього поняття. Атом — найменша хімічно неподільна частка речовини або найменша частка хімічного елемента, що є носієм його властивостей тощо. Але виникає запитання, чи не підпадають під визначення елементарні частки — протон, нейтрон, електрон? Адже вони також є хімічно неподільними частками речовини. У визначенні поняття «атом» походить від поняття «хімічний елемент». Однак атом первинний щодо хімічного елемента.

Характеристика. 1. Атоми — реально існуючі матеріальні об'єкти, що характеризуються певними масою, розмірами, складом, зарядом ядра, будовою електронної оболонки та іншими властивостями.

2. Маса атома має дуже мале значення. Так, маса атома водню дорівнює $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг, курчатовію — $4,32 \cdot 10^{-25}$ кг. Радіуси атомів становлять близько 10^{-10} м.

3. Атом — це система, що складається з елементарних часток — протонів, нейтронів та електронів. Протони та електрони знаходяться в ядрі (центральна частина атома), радіус якого становить 10^{-14-15} м, тобто в 10^6 разів менший за радіус атома.

Електрони утворюють електронну оболонку, розміри якої визначають розміри атома.

Позитивний заряд ядра, який відповідає числу протонів, дорівнює негативному заряду електронної оболонки, що визначається числом електронів. Тому атом електронейтральний.

4. Атоми — хімічно неподільні частки. Вони зберігаються під час хімічних реакцій — не зникають і не утворюються знову. Атоми руйнуються в процесі ядерних реакцій. Під час хімічних реакцій може змінюватися будова електронної оболонки атома (утворюються іони, змінюються ступені окислення атомів). Одночасно руйнуються одні комбінації атомів, утворюються інші, тобто відбуваються перегрупування атомів у нові речовини. Хімічні реакції є особливим видом руху атомів — хімічною формою руху матерії.

5. Кількісними характеристиками атома є заряд ядра та відносна атомна маса. Ці величини вказані в періодичній системі хімічних елементів.

6. Атоми, що мають однаковий заряд ядра, належать певному хімічному елементу. Вони виявляють однакові хімічні властивості. Отже, справедливим є твердження, що атом — носій властивостей хімічного елемента. Разом з тим, атоми одного й того ж хімічного елемента можуть мати різні маси внаслідок явища ізотопії. Тому в періодичній системі вказано середню атомну масу елемента.

7. Атоми входять до складу молекул. Існують також речовини атомної будови (алмаз, благородні гази).

8. Атоми позначаються хімічними знаками (символами).

Межі застосовності. Поряд з поняттям «атом» у сучасній хімії використовують більш загальне поняття — «атомна частка». Під атомною часткою розуміють не тільки ізольований атом, але й похідні від нього частки — атомні радикал, іон, іон-радикал, що утворюються внаслідок збудження або іонізації атома.

ХІМІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ. Визначення. *Хімічний елемент — це вид атомів з однаковим зарядом ядра.*

Таблиця 1. Назви хімічних елементів

Хімічний знак	Латинська назва	Українська назва	Вимова хімічного знаку
Ag	Argentum	Срібло	Аргентум
Al	Aluminium	Алюміній	Алюміній
As	Arsenicum	Миш'як (арсен)	Арсен
Au	Aurum	Золото	Аурум
C	Carboneum	Вуглець	Це
Ca	Calcium	Кальцій	Кальцій
Cl	Chlorum	Хлор	Хлор
Cu	Cuprum	Мідь	Купрум
Fe	Ferrum	Залізо	Ферум
H	Hydrogenium	Водень	Аш
He	Helium	Гелій	Гелій
Hg	Hydrargyrum	Ртуть	Гідраргірум
K	Kalium	Калій	Калій
N	Nitrogenium	Азот	Ен
Na	Natrium	Натрій	Натрій
O	Oxygenium	Кисень	О
P	Phosphorus	Фосфор	Пе
Pb	Plumbum	Свинець (плюмбій)	Плюмбум
S	Sulfur	Сірка	Ес
Sb	Stibium	Сурма (стибій)	Стибій
Si	Silicium	Кремній (сіліцій)	Силіцій
Sn	Stannum	Олово (станій)	Станум
Zn	Zincum	Цинк	Цинк

Характеристика. 1. Поняття «хімічний елемент» не слід ототожнювати з поняттям «речовина». Хімічний елемент — це вид атомів, що характеризується певною сукупністю властивостей. Він є складовою частиною речовин. Під час хімічних реакцій хімічні елементи зберігаються і переходять від одних речовин до інших. Нові речовини, що утворюються, складаються з тих самих елементів, що й вихідні. Прості й складні речовини — це форми існування хімічних елементів. На сьогодні відомо 110 хімічних елементів.

2. Кожний елемент має свою назву та хімічний символ (табл. 1).

3. Носієм властивостей хімічного елемента є атом. Входячи до складу різних речовин, атоми кожного елемента надають їм властивостей цього елемента. Так, оксид, сульфід та хлорид натрію мають деякі спільні властивості (іонний характер зв'язку) завдяки іону натрію, а також відмінності за рахунок іонів кисню, сірки, хлору.

4. Основною кількісною характеристикою елемента є заряд ядра його атомів, що збігається з порядковим номером (Z) елемента в періодичній системі. Немає різних хімічних елементів, які мали б однаковий заряд ядер атомів. Тому, знаючи значення заряду ядра, можна визначити, який це елемент.

5. Відносна атомна маса теж є кількісною характеристикою елемента, але за її значенням не можна точно визначити хімічний елемент. Існують атоми різних елементів, які мають однакові значення атомної маси, так звані *ізобари*, наприклад $^{40}_{19}\text{K}$ і $^{40}_{20}\text{Ca}$. Крім того, є атоми одного і того ж елемента з різними атомними масами — ізотопи ($^{39}_{19}\text{K}$ і $^{40}_{19}\text{K}$). Кожен елемент має кілька ізотопів (природних або штучних). Тому в періодичній системі наведено середню атомну масу елементів з урахуванням їх поширення в природі.

Класифікація. 1. За будовою електронних оболонок атомів хімічні елементи поділяються на *s*-, *p*-, *d*- та *f*-елементи.

2. За хімічними властивостями розрізняють елементи з металічними та неметалічними властивостями, а також родини лужних металів (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr), лужноземельних металів (Ca, Sr, Ba, Ra), лантанодів (від La до Lu включно), заліза (Fe, Co, Ni), платини (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), халькогенів (S, Se, Te), галогенів (F, Cl, Br, I), інертних елементів — благородних газів (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn).

3. За походженням виділяють природні та штучні елементи. Природні — це елементи, що існують у природі в складі простих або складних сполук. Природними є елементи з такими номерами в періодичній системі: $1 \leq Z \leq 94$. Штучні — це елементи, одержані під час перебігу ядерних реакцій. Штучними є елементи з $Z > 94$.

4. Окрему групу складають радіоактивні елементи. До них належать елементи, ізотопи яких радіоактивні. Це елементи з порядковими номерами 43, 61, 84—110.

5. За поширенням у природі хімічні елементи поділяють на поширені та розсіяні, або рідкісні. Найбільш поширеними є кисень (47 % маси земної кори), кремній (29,5), алюміній (8,05) і залізо (4,65 %). Розсіяні елементи містяться в мінералах як домішки — галій, рубідій, талій тощо.

Для визначення меж застосовності поняття «хімічний елемент» слід розглянути поняття «прості» та «складні речовини».

ПРОСТІ ТА СКЛАДНІ РЕЧОВИНИ. Усі речовини за складом поділяються на прості та складні.

Простими називаються речовини, що складаються з одного елемента, тобто це — форма існування хімічного елемента у вільному стані.

Складними називаються речовини, що складаються з різних елементів, тобто це — форма існування хімічних елементів у зв'язаному стані.

Так, кисень O_2 , озон O_3 , залізо Fe, мідь Cu — прості речовини, вода H_2O , сірчана кислота H_2SO_4 , метанол CH_3OH — складні.

Налічується більше 500 простих речовин і більше 7 млн складних. Той факт, що число простих речовин перевищує число елементів (їх 110), пояснюється явищем алотропії.

Прості речовини можуть мати молекулярну і немоллекулярну будову — атомну або металічну. Так, кисень O_2 , озон O_3 , галогени (F_2 , Cl_2 , Br_2) є речовинами молекулярної будови, благородні гази He, Ne, Ar, Kr, Rn, алмаз C — атомної. Метали в твердому та рідкому станах — це речовини з металічною будовою.

Складні речовини мають молекулярну і немоллекулярну будову — йонну або металічну. Так, сірководень H_2S , галогеноводні HF, HCl, HBr, HI, вода H_2O , метан CH_4 — складні речовини з молекулярною будовою; хлорид натрію NaCl, оксид калію K_2O , гідроксид цезію $CsOH$ — з йонною; карбід заліза Fe_3C — з металічною

Межі застосовності понять «проста речовина» та «хімічний елемент». Не слід ототожнювати поняття «проста речовина» та «хімічний елемент», хоча їх назви здебільшого збігаються. Можна навести такі приклади виразів, у яких ці поняття слід розмежовувати:

Проста речовина
До складу повітря (суміші газів) входить кисень
У воді розчиняється кисень
Вдихання хлору шкідливе для організму
Метали виявляють теплову та електричну провідність

Хімічний елемент
До складу води (складної речовини) входить кисень
До складу хлориду натрію (кухонної солі) входять натрій та хлор
Натрій виявляє ступінь окислення +1

Алотропія. Алотропія — це явище існування хімічного елемента у вигляді двох або кількох простих речовин, відмінних за властивостями. Такі речовини називаються алотропними формами або модифікаціями.

Можна навести такі приклади алотропних модифікацій елементів:

<i>Елемент</i>	<i>Алотропні модифікації</i>
Кисень O	Кисень O_2 , озон O_3
Фосфор P	Червоний, білий, чорний фосфор
Вуглець C	Алмаз, графіт, карбін, фуллерен
Сірка S	Пластична, ромбічна, моноклінна

Відмінності властивостей алотропних модифікацій обумовлені різним числом атомів у молекулі або різною структурою кристалів. Завдяки явищу алотропії число простих речовин (500) більше, ніж хімічних елементів (110).

2.4. ХІМІЧНА СИМВОЛІКА

Поняття «хімічна символіка» включає знаки хімічних елементів, хімічні формули та рівняння.

ЗНАКИ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ. *Визначення.* Хімічні символи — це одна або дві букви латинських назв хімічних елементів. Усі

вони наведені в періодичній системі Д. Менделєєва. Вимова символів здебільшого збігається з їх латинськими назвами (див. табл. 1)

Хімічними символами позначають: хімічний елемент; просту речовину атомної або металічної будови, наприклад Al, Fe, C, P, He; один атом хімічного елемента.

Використання. Вони використовуються для позначення хімічних елементів у формулах та рівняннях.

ХІМІЧНІ ФОРМУЛИ. Визначення. Хімічні формули — це позначення складу речовини за допомогою знаків хімічних елементів та індексів.

Таблиця 2. Формули хімічних сполук

Назва	формула	
	брутто	раціональна
Етанол	C_2H_6O	C_2H_5OH
Оцтова кислота	$C_2H_4O_2$	CH_3COOH
Фенол	C_6H_6O	C_6H_5OH

Індекси — цифри, які розташовані праворуч від хімічного знаку під рядком, де він написаний, вказують число атомів цього елемента.

Види хімічних формул. Є молекулярні (брутто та раціональні), емпіричні (найпростіші), електронні, графічні

та структурні хімічні формули.

Молекулярні формули. Ці формули відображають: якісний склад речовини (з яких елементів складається речовина); кількісний склад речовини (скільки атомів кожного елемента міститься в молекулі); одну молекулу речовини. Так, формула ацетилену C_2H_2 означає:

до складу ацетилену входять елементи вуглець і водень;

до складу молекули ацетилену входять два атоми вуглецю та два атоми водню;

одну молекулу ацетилену.

До молекулярних хімічних формул належать брутто-формули та раціональні. *Брутто*-формула відображає загальне число атомів кожного елемента в молекулі. У *раціональній* формулі виділено групи атомів, характерні для певного типу сполук (табл. 2).

Молекулярні формули застосовують для зображення складу речовин молекулярної будови. У речовинах іонної будови немає молекул, тому для їх зображення користуються не молекулярними, а емпіричними хімічними формулами.

Молекулярні формули використовують для визначення ступенів окислення елементів, у розрахунках за хімічними формулами та рівняннями.

Емпіричні формули. Емпіричні — це такі, що базуються на результатах дослідів. Оскільки найпростіші формули звичайно одержують з даних елементного аналізу, ці два терміни використовують як синоніми. Емпіричні формули відображають:

якісний склад речовин;

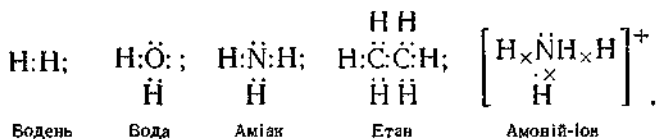
кількісне співвідношення між числами атомів елементів у речовині — стехіометричне співвідношення;

одну умовну частку — елементарну структурну ланку, що уособлює цю речовину.

Розглянемо це на прикладі хлориду натрію NaCl. У твердому стані він має іонну кристалічну ґратку, в якій кожний з іонів натрію чи хлору оточений шістьма іонами протилежного заряду — відповідно хлору чи натрію. Кількісне співвідношення між числами іонів цих елементів становить 1/1. Тому формула хлориду натрію NaCl.

Емпіричними формулами користуються для зображення складу речовин іонної будови, знаходження молекулярних формул речовин, у розрахунках за хімічними формулами та рівняннями.

Електронні формули. Це хімічні формули, що схематично зображують механізм утворення хімічних зв'язків у молекулах. Вони записуються за допомогою хімічних символів та крапок, що позначають електрони зовнішнього енергетичного рівня атомів. Можна навести такі приклади електронних формул:

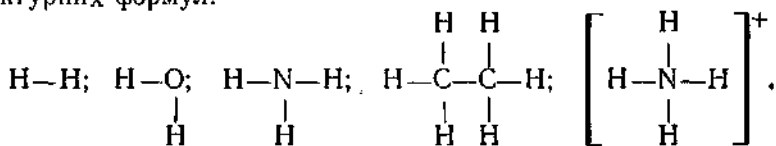


Іноколи в одній електронній формулі для позначення електронів, що утворюють спільні електронні пари, використовують одночасно крапки та хрестики (амоній-іон). Це роблять тоді, коли хочуть підкреслити різне походження електронів (від різних атомів).

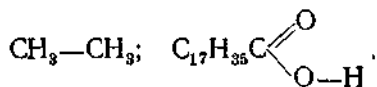
Електронними формулами іноколи називають також електронні конфігурації.

Цими формулами користуються для позначення порядку сполучення атомів у молекулі.

Структурні формули. Це формули, в яких спільні електронні пари зображені рискою. Можна навести такі приклади структурних формул:



Досить часто використовують скорочені структурні формули:



Етан

Стеаринова кислота

Структурні формули показують тільки порядок сполучення атомів у молекулі, а не просторову будову. Для зображення просторової будови користуються моделями молекул — кулестержневими та

масштабними (за Стюартом). Структурні формули не можна застосовувати для зображення речовин іонної будови, оскільки в них немає спільних електронних пар.

Формулами користуються для зображення молекул або груп атомів, у яких атоми зв'язані ковалентними зв'язками.

У деяких посібниках речовини немалекулярної будови (оксиди металів, луги, солі) описують графічними формулами, які зовні схожі на структурні. На нашу думку, це невірно. Для зображення речовин немалекулярної будови слід обмежитися лише емпіричними формулами.

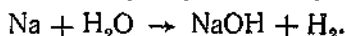
ХІМІЧНІ РІВНЯННЯ. Визначення. *Хімічні рівняння — це зображення хімічної реакції за допомогою хімічних символів, формул та коефіцієнтів, наприклад $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + \text{H}_2$.*

Коефіцієнти — великі цифри, що стоять перед формулами речовин і показують число окремих атомів або молекул. Слід пам'ятати, що вираз «записати хімічну реакцію» невірний. Записується не реакція, а рівняння хімічної реакції, або хімічне рівняння.

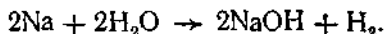
Складання хімічних рівнянь. Такі рівняння складають, виходячи з закону збереження матерії. За цим законом число атомів кожного елемента під час хімічної реакції не змінюється.

Існує такий алгоритм (порядок) складання хімічного рівняння.

1. Записати схему рівняння: в лівій частині — формули речовин, що вступають в реакцію, в правій — формули речовин, що утворюються. Між ними слід поставити стрілку, що вказує напрямок реакції:



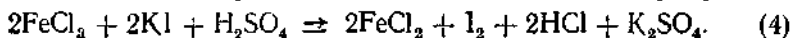
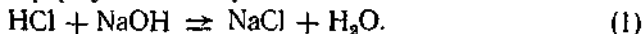
2. Зрівняти число атомів кожного елемента в лівій і правій частинах рівняння. Для цього слід підібрати та поставити коефіцієнти:

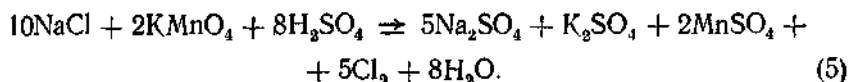


3. Замінити стрілку знаком «дорівнює» ($=$), знаком \rightleftharpoons або двома стрілками (\rightleftharpoons). Коли в хімічних рівняннях записують структурні формули речовин (звичайно це роблять в органічній хімії), часто залишають стрілку, щоб не сплутати знак «дорівнює» з зображенням подвійного зв'язку.

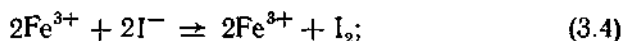
Види хімічних рівнянь. Розрізняють такі види рівнянь: молекулярні, іонні, електронні та електронно-іонні рівняння напівреакцій, термохімічні.

Молекулярні рівняння. Це рівняння, що описують всю реакційну систему в цілому, речовини в них зображені молекулярними або емпіричними формулами, наприклад:

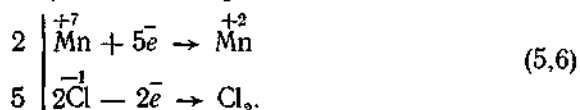




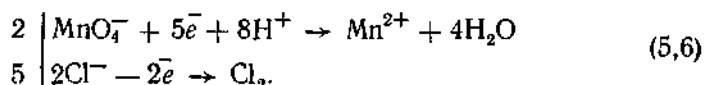
Іонні рівняння. Це рівняння, що зображують реакції між іонами. В них не вказують іонів, які не беруть участі в реакції. Шість наведених молекулярних рівнянь можна записати чотирма іонними:



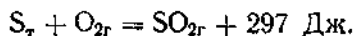
Електронні та електронно-іонні рівняння напівреакцій. Це рівняння, що описують процеси окислення чи відновлення, які відбуваються під час окисно-відновних реакцій. В електронних рівняннях ступені окислення елементів вказують арабськими цифрами зі знаком плюс (+) або мінус (—) перед цифрою над символом елемента:



В електронно-іонних рівняннях вказують іони, що беруть участь в окисно-відновних процесах. Заряди іонів позначають арабськими цифрами (зі знаком плюс або мінус після цифри), які ставлять праворуч зверху символу або формули іона:



Термохімічні рівняння. Це рівняння, в яких вказується тепловий ефект реакції та агрегатний стан речовин, наприклад твердий чи газоподібний:



Зміст рівнянь. Хімічні рівняння вказують кількісні (молярні) співвідношення речовин, що вступають у реакцію та утворюються внаслідок неї. Тому такі рівняння та коефіцієнти в них називають стехіометричними рівняннями та коефіцієнтами.

Використання. Хімічними рівняннями користуються для розрахунків кількостей, мас та об'ємів речовин, що беруть участь у реакції, кількості теплоти, яка утворюється або поглинається під час реакції. Електрохімії та електронно-іонній рівняння напівреакцій використовують для підбору коефіцієнтів у рівняннях окисно-відновних реакцій.

2.5. ФІЗИЧНІ ВЕЛИЧИНИ, ЩО ВИКОРИСТОВУЮТЬСЯ В ХІМІЇ

У хімії використовуються такі фізичні величини: *маса, об'єм, кількість речовини, густина, відносна атомна маса, відносна молекулярна маса, молярна маса, молярний об'єм, відносна густина газів, тиск, температура, час, концентрація, швидкість хімічної реакції, електричний заряд* тощо (табл. 3).

У більшості країн світу з 1961 р. діє Міжнародна система одиниць фізичних величин, яка скорочено позначається СІ (система інтернаціональна). В нашій країні цю систему введено з 1980 р.

Наводимо співвідношення одиниць фізичних величин з одиницями СІ:

$1 \text{ г} = 10^{-3} \text{ кг}$	$1 \text{ атм} = 760 \text{ мм рт. ст.} = 101325 \text{ Па} = 101,3 \text{ кПа}$
$1 \text{ а. о. м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$	$1 \text{ мм рт. ст.} = 1,31 \cdot 10^{-3} \text{ атм} = 133,322 \text{ Па}$
$1 \text{ дм}^3 = 1 \text{ л} = 10^{-3} \text{ м}^3$	$1 \text{ К} = 1 \text{ }^\circ\text{C}$
$1 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3} = 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{л}^{-1} = 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{дм}^{-3} = 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{см}^{-3} = 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}$	$1 \text{ моль} \cdot \text{м}^{-3} = 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$
$1000 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3} = 1 \text{ кг} \cdot \text{л}^{-1} = 1 \text{ г/мл} = 1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$	$1 \text{ еВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$
$1 \text{ Па} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{с}^{-2}$	$2 \text{ еВ/атом} = 96,5 \text{ кДж/моль}$
$1 \text{ Н} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-2}$	$1 \text{ кал} = 4,1868 \text{ Дж}$
$1 \text{ Дж} = 1 \text{ Н} \cdot \text{м} = 1 \text{ Па} \cdot \text{м}^3 = 1 \text{ кг} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$	

На слід казати: система СІ. Це — тавтологія. Система охоплює сім основних одиниць і тридцять три похідних.

ВІДНОСНА АТОМНА МАСА. Атоми та молекули — крихітні частки, які не видно під мікроскопом. Їх маси дуже малі. В хімії, як і в інших природничих науках, використовують не абсолютні значення мас атомів і молекул, а відносні атомну та молекулярну маси (або просто атомну та молекулярну маси).

Поняття «атомна вага» (сучасна назва атомна маса) було введене в 1803 р. Дж. Дальтоном, який розрахував також відносні атомні маси деяких елементів за даними хімічного складу їх сполук з воднем. За одиницю вимірювання атомних мас він прийняв масу атома водню, яку прирівняв до одиниці. З 1860 р. за пропозицією бельгійського вченого Ж. Стаса (1813—1891) використовувалася киснева одиниця вимірювання атомних мас, що дорівнювала одній шістнадцятій маси атома кисню. З 1961 р. застосовують вуглецеву одиницю, яка зараз називається атомною одиницею маси.

Атомна одиниця маси — це сучасна позасистемна одиниця вимірювання атомних та молекулярних мас (позначається а. о. м.). Вона є однією дванадцятою часткою маси атома ізотопу вуглецю ^{12}C . Маса атома цього ізотопу, що дорівнює $19,93 \cdot 10^{-27}$ кг, прийнята за 12 а. о. м. З цього випливає, що:

$$1 \text{ а. о. м.} = \frac{19,93 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}{12} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг, або } 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г.}$$

Ця величина — одна з фундаментальних фізичних постійних (так само, як постійна Авогадро, гравітаційна постійна, швидкість світла у вакуумі, постійна Планка тощо).

Визначення. Відносна атомна маса хімічного елемента — це фізична величина, що визначається відношенням маси атома елемента до однієї дванадцятої частки маси атома ізотопу вуглецю ^{12}C .

Вона позначається символом A_r . Індекс r — перша буква англійського слова «relative», що означає відносний.

Визначальне рівняння:

$$A_r = m_a \left(\frac{1}{12} m_a(^{12}\text{C}) \right)^{-1} = m_a / 1 \text{ а.о.м.} = m_a / (1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}),$$

де m_a — маса атома. Наприклад:

$$A_r(\text{H}) = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ кг} / (1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}) = 1,008;$$

$$A_r(\text{U}) = 3,9513 \cdot 10^{-25} \text{ кг} / (1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}) = 238,03.$$

Межі застосовності. Поняття застосовують щодо елементів (елементна атомна маса, або атомна маса елемента), а також щодо окремих ізотопів (ізотопна маса), позначаючи однаково — A_r . Слід розрізняти ізотопну атомну масу, яка не є цілим числом, і масове число A ізотопу (суму протонів і нейтронів), що є цілим числом. У деяких посібниках стверджується, що відносні атомні маси ізотопів — ізотопні маси виражаються цілими числами, але це не вірно.

Відносна атомна маса є важливою кількісною характеристикою хімічного елемента, ізотопу, атома. Значення атомної маси елемента Д. Менделєєв поклав у основу періодичного закону та періодичної системи. У сучасній періодичній системі наведено уточнені середні значення атомних мас елементів з урахуванням масових часток їх ізотопів у природі.

Таблиця 3. Основні фізичні величини, що використо

Назва	Величина		Визначальне рівняння	Одиниця	
	Символ	Вікова см-волу		СІ	
				Назва	Позначення
Маса	m	Ем	—	кілограм	кг
Відносна атомна маса	A_r	А ер	$A_r = m_a(\frac{1}{12}m^{12}\text{C})^{-1}$	безрозмірна одиниця	—
Відносна молекулярна маса	M_r	Ем ер	$M_r = m_M(\frac{1}{12}m^{12}\text{C})^{-1}$	безрозмірна одиниця	—
Молярна маса	M	Ем	$M = m/\nu$	кілограм на моль, або кілограм-моль у першому степені	кг/моль, або кг × моль ⁻¹
Об'єм	V	Ве	—	кубічний метр	м ³
Молярний об'єм	V_m	Ве ем	$V_m = V/\nu$	кубічний метр на моль, або кубічний метр-моль у першому степені	м ³ /моль, або м ³ × моль ⁻¹
Кількість речовини	ν	Ню	$\nu = m/M = N/N_A = V/V_m$	моль	моль
Густина	ρ	Ен Ро	$\rho = m/V$	кілограм на кубічний метр або кілограм-метр у третьому степені	кг/м ³ або кг · м ⁻³
Відносна густина газів	d, D	Де	$d = \rho_1/\rho_2 = M_r/M_r = M_1/M_2$	безрозмірна одиниця	—
Частка речовини в суміші:					
масова	ω	Омега	$\omega_i = m_i/\Sigma m$	безрозмірна одиниця	—
молярна	χ	Хі	$\chi = \nu_i/\Sigma \nu$	відсоток	%
об'ємна	φ	Фі	$\varphi = V_i/\Sigma V$	безрозмірна одиниця	—
Термодинамічна температура	T, t	Те	—	відсоток кельвін	% К

уються в хімії

вимірювання		Що характеризує
Інших систем та внесистемна		
Назва	Позначення	
грам	г	Тіло, речовину, молекулу, атом, елементарну частку
атомна одиниця маси	а. о. м.	Хімічний елемент, атом
атомна одиниця маси	а. о. м.	Речовину, молекулу, складний іон
грам на моль, або грам-моль у мінус першому степені	г/моль, або г·моль ⁻¹	Речовину
літр	л	Тіло, речовину, частку
літр на моль, або літр-моль у мінус першому степені	л/моль, або л·моль ⁻¹	Речовину
—	—	Речовину
грам на літр	г/л	Речовину, систему
грам на кубічний сантиметр	г/см ³	
грам на мілілітр	г/мл	
безрозмірна одиниця	—	Речовину в газоподібному стані
безрозмірна одиниця	—	Систему
відсоток	%	»
безрозмірна одиниця	—	»
відсоток	%	»
безрозмірна одиниця	—	»
відсоток	%	»
градус Цельсія	°C	»

ВІДНОСНА МОЛЕКУЛЯРНА МАСА. Визначення.

Відносна молекулярна маса — це фізична величина, що визначається відношенням маси молекули до однієї дванадцяті частки маси атома ізотопу вуглецю ¹²C. Вона позначається символом M_r . У СІ M_r — безрозмірна величина, позасистемна одиниця її вимірювання — а. о. м.

Розрахунок. Відносна молекулярна маса розраховується за хімічною формулою. Вона дорівнює сумі відносних атомних мас усіх атомів, що входять до складу молекули або умовної частки, яка уособлює речовину, тобто у загальному вигляді:

$$M_r(B_b C_c D_d) = bA_r(B) + cA_r(C) + dA_r(D),$$

де $B_b C_c D_d$ — формула речовини; A_r — відносна атомна маса елементів; b, c, d — числа атомів відповідних елементів.

Приклад розрахунку:

$$\begin{aligned} M_r(Al_2(SO_4)_3) &= 2A_r(Al) + \\ &+ 3[A_r(S) + 4A_r(O)] = \\ &= 2 \cdot 27 + 3(32 + \\ &+ 14 \cdot 16) = 342. \end{aligned}$$

Відносна молекулярна маса показує, у скільки разів маса частки більша за атомну одиницю маси.

Межі застосовності. Відносна молекулярна маса є важливою характеристикою речовин молекулярної та немалекулярної будови. Її можна застосовувати як кількісну характеристику іона, радикала

Величина			Визначальне рівняння	Одиниця ви	
Назва	Символ	Вимога сим- волу		СІ	
				Назва	Позначення
Тиск	p	Пе	—	паскаль	Па
Час	t	Те	—	секунда	с
Концентрація	c	Це	$c = \nu/V$	моль на кубічний метр, або моль-метр у мінус третьому степені	моль/м ³ , або моль·м ⁻³
Швидкість хімічної реакції	v	Ве	$v = -\Delta c/\Delta t$	моль в секунду на кубічний метр, або моль-метр у мінус третьому степені-секунда в мінус першому степені	$\frac{\text{моль}}{(\text{м}^3 \cdot \text{с})}$ або молі·х × м ⁻³ × × с ⁻¹
Кількість теплоти Енергія	Q E	Ку Е	— —	джоуль джоуль	Дж Дж
Електричний заряд	Q, q	Ку	—	кулон	Кл
Електричний потенціал	ϕ	Фі	—	вольт	В

іонного асоціату, наприклад:

$$M_r(\text{SO}_4^{2-}) = 96; \quad M_r(\text{CH}_3) = 15; \quad M_r(\text{NaCl}) = 58,5.$$

Поняття використовують також як кількісну характеристику суміші певного складу. Тоді розраховують молекулярну масу умовної середньої молекули, або середню молекулярну масу.

КІЛЬКІСТЬ РЕЧОВИНИ. Визначення. *Кількість речовини* — це фізична величина, що визначається числом часток — структурних елементів речовини: молекул, атомів, іонів, іонних асоціатів. Вона позначається латинським символом n або грецьким ν .

Одиницею її вимірювання є моль — одна з семи основних одиниць СІ.

Продовження табл. 3

мірювання		Що характеризує
Інших систем та вкесистемна		
Назва	Позначення	
атмосфера-мільметр ртутного стовпчика	атм мм рт. ст.	Систему
година	год	Процес
моль на літр, або моль-літр у мінус першому степені	моль/л, або моль·л ⁻¹	Систему
моль на літр у секунду, або моль-літр у мінус першому степені-секунда в мінус першому степені	$\frac{\text{моль}}{(\text{л}\cdot\text{с})}$ або моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	Хімічну реакцію
калорія	кал	Систему
калорія електрона-вольт	кал еВ	Тіло, елементарну частку, систему
елементарний електричний заряд	е	Елементарну частку, тіло
—	—	Систему

1 моль, тому має розмірність моль⁻¹. Не слід користуватися застарілим терміном «число Авогадро».

Стала Авогадро — це одна з фундаментальних фізичних сталих (так само, як гравітаційна стала, швидкість світла у вакуумі, стала Планка, атомна одиниця маси тощо). Вона є також молярною сталою (так само, як молярна газова стала та стала Фарадея).

Стала Авогадро зв'язана з атомною одиницею маси таким чином. Добуток чисельних значень сталої Авогадро та атомної одиниці маси дорівнює одиниці (якщо атомна одиниця маси виражена в грамах), або $1 \cdot 10^{-3}$ (якщо атомна одиниця маси виражена в кілограмах): $(1,66 \times 10^{-24}) \cdot (6,02 \cdot 10^{23}) = 1$, або $(1,66 \cdot 10^{-27}) (6,02 \cdot 10^{23}) = 10^{-3}$. Завдяки цьому чисельні значення відносних молекулярних та молярних мас збігаються.

Моль — це кількість речовини, що містить стільки часток — структурних елементів речовини (молекул, атомів, іонів), скільки атомів є в ізотопі вуглецю ¹²C масою 0,012 кг.

Приклад. Позначимо число атомів вуглецю ¹²C масою 0,012 кг літерою *N* і розрахуємо його.

Дано: $m(^{12}\text{C}) = 0,012 \text{ кг}$.
 $N(\text{C}) = ?$

Рівняння: $N = \frac{m(^{12}\text{C})}{m_a^{12}\text{C}}$.

$m_a^{12}\text{C} = 12 \text{ а. о. м.}$,
 $1 \text{ а. о. м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$,
 $N = \frac{m(^{12}\text{C})}{12 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}}$.

Розрахунок:

$$N = \frac{0,012 \text{ кг}}{12 \cdot 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}} = 6,02 \cdot 10^{23}$$

Відповідь: у вуглецю ¹²C масою 0,012 кг міститься $6,02 \cdot 10^{23}$ атомів.

Стала Авогадро. Число, що дорівнює $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, називається сталою Авогадро. Ця величина позначається N_A . Вона вказує число часток — структурних елементів у речовині, кількість якої становить

Визначення визначення поняття «моль». Моль — це кількість речовини, що містить $6,02 \cdot 10^{23}$ структурних елементів речовини (молекул, атомів, іонів або інших), наприклад:

1 моль молекулярного кисню O_2 містить $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул O_2 ;

1 моль атомарного кисню O — $6,02 \cdot 10^{23}$ атомів O ;

1 моль води H_2O — $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул H_2O ;

1 моль хлориду натрію $NaCl$ — $6,02 \cdot 10^{23}$ іонних асоціатів $NaCl$;

1 моль сульфату калію K_2SO_4 — $6,02 \cdot 10^{23}$ іонних асоціатів K_2SO_4 ;

1 моль іонів міді Cu^{2+} — $6,02 \cdot 10^{23}$ іонів міді Cu^{2+} ;

1 моль електронів — $6,02 \cdot 10^{23}$ електронів.

Межі застосовності поняття «кількість речовини» та «моль».

Термін «кількість» використовується в назвах фізичних величин: кількість речовини, кількість руху, кількість теплоти, кількість електрики, кількість опромінювання тощо. Вирази кількість грамів, літрів, молекул або атомів, сполук тощо — некоректні. Слід пам'ятати, що кількість речовини — це фізична величина, яка вимірюється в молях, і вживати вирази: маса, число грамів, а не кількість грамів; об'єм, а не кількість літрів; число молекул, а не кількість молекул.

Поняття «моль» застосовують щодо речовини в будь-якому агрегатному стані. Моль речовини в будь-якому агрегатному стані за будь-яких умов містить $6,02 \cdot 10^{23}$ часток — структурних елементів речовини.

Кількість речовини пов'язана з іншими величинами так:

$$\nu = \frac{m}{M}; \quad \nu = \frac{N}{N_A}; \quad \nu = \frac{V}{V_m},$$

де m — маса речовини; M — молярна маса речовини; N — число часток; N_A — стала Авогадро; V — об'єм речовини; V_m — молярний об'єм речовини.

МОЛЯРНА МАСА. *Визначення.* Молярна маса — це фізична величина, що визначається відношенням маси речовини до кількості речовини, яка їй відповідає. Вона позначається через M .

Визначальне рівняння: $M = m/\nu$, де m — маса речовини; ν — кількість речовини, що їй відповідає.

Одиницею вимірювання в СІ є kg/mol ($kg \cdot mol^{-1}$), в інших системах — g/mol ($g \cdot mol^{-1}$).

Зв'язок з відносною молекулярною масою. Молярна маса пов'язана з відносною молекулярною масою співвідношенням $M = M_r \cdot g \times 10^{-3}$ моль $^{-1}$, або $M = M_r \cdot 10^{-3}$ $kg \cdot mol^{-1}$. Доведемо це.

Нехай $\nu = 1$ моль, тоді маса речовини кількості 1 моль є масою N_A молекул, тобто $M = m$ (однієї молекули) $\cdot N_A$.

Підставимо в цю формулу масу однієї молекули, яку знаходимо з визначального рівняння відносною молекулярною масою:

$$m \text{ (молекули)} = M_r \cdot 1 \text{ а. о. м.}$$

та значення сталих

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}; \quad 1 \text{ а. о. м.} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Тоді одержимо:

$$\begin{aligned} M &= M_r \cdot (1,66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}) \cdot (6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}) = \\ &= M_r \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1} = M_r \cdot \text{г} \cdot \text{моль}^{-1}. \end{aligned}$$

Отже, чисельне значення молярної маси речовини, виміряної в грамах-моль у мінус першому степені, дорівнює чисельному значенню відносної молекулярної маси. Якщо молекулярна маса вимірюється в кілограмах-моль у мінус першому степені, її чисельне значення дорівнює чисельному значенню відносної молекулярної маси, помноженому на 10^{-3} , наприклад:

$$M(\text{O}_2) = 0,032 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1} = 32 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 0,018 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1} = 18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1};$$

$$M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,098 \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1} = 98 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Межі застосовності. Поняття «молярна маса» — це кількісна характеристика речовини, причому для речовини певного складу вона є постійною величиною незалежно від агрегатного стану (рідкого, газоподібного, твердого) та умов існування (тиску, температури). Так, $M(\text{H}_2\text{O}_g) = M(\text{H}_2\text{O}_l) = M(\text{H}_2\text{O}_s) = 18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Як і поняття «відносна молекулярна маса», поняття «молярна маса» може бути застосоване як кількісна характеристика суміші, її окремого компонента, елемента, наприклад $M(\text{повітря}) = 29 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $M(\text{SO}_4^{2-}) = 96 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $M(\text{Na}^+) = 23 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. У всіх випадках — це маса $6 \cdot 10^{23}$ відповідних часток. Читається так: молярна маса сульфат-іонів, молярна маса натрій-іонів, молярна маса атомарного кисню.

Хоча чисельні значення відносних молекулярних та молярних мас збігаються — це різні величини. Відносна молекулярна маса (як і відносна атомна маса) — маса однієї молекули (атома), виміряна в атомних одиницях маси. Молярна маса — маса $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул (атомів), виміряна в кілограмах, або грамах.

МОЛЯРНИЙ ОБ'ЄМ. Визначення. *Молярний об'єм* — це фізична величина, що визначається відношенням об'єму речовини до відповідної кількості речовини. Вона позначається через V_m .

Визначальне рівняння: $V_m = V/\nu$, де V — об'єм речовини; ν — відповідна кількість речовини.

Одиниці вимірювання в СІ — $\text{м}^3/\text{моль}$ ($\text{м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$), в інших системах — $\text{л}/\text{моль}$ ($\text{л} \cdot \text{моль}^{-1}$).

Слід пам'ятати, що молярна маса та молярний об'єм — молярні величини, стала Авогадро — молярна стала. В розмірність молярних сталей та молярних величин входить множник моль^{-1} .

Межі застосовності. Молярний об'єм речовини на відміну від молярної маси не є постійною величиною для цієї речовини. Він залежить від її агрегатного стану та умов — тиску і температури. В хімії найчастіше використовують молярний об'єм газу за нормальних умов,

який є постійною величиною для усіх газів і дорівнює $V_{m,y} = 0,0224 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} = 22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$ (нормальні умови — тиск $p_n = 101\,325 \text{ Па} = 101,325 \text{ кПа}$ та температура $T_n = 273,15 \text{ К}$, або 0°C).

Поняття «молярний об'єм газу» застосовують щодо індивідуальних речовин і газових сумішей. Мається на увазі об'єм суміші, що містить $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул різних газів.

2.6. ЗАКОНИ

У XVIII—XX ст. були відкриті закони фізики та хімії, які стали базою та складовою частинною атомно-молекулярного вчення.

ЗАКОН СТАЛОСТІ СКЛАДУ. *Формулювання.* *Кожна чиста речовина молекулярної будови має постійний (сталий) склад, що не залежить від місця та способу її добування.* Так, до складу води H_2O входять елементи водень та кисень (якісний склад). Масові частки водню та кисню у воді становлять 11,11 та 88,89 %. Чиста речовина вода, добута з річкової, морської, дошової, снігу в Арктиці чи Антарктиді, одержана на Землі чи в космосі хімічними способами (синтезом з газів кисню та водню, спалюванням метану, розкладом кристалогідратів, основ, кислот тощо), має саме такий якісний та кількісний склад.

Закон був сформульований у 1799 р. французьким вченим Ж. Прустом. Французький хімік К. Бертолле (1748—1822) вважав, всупереч Ж. Прусту, що склад речовини не є постійною величиною і може змінюватися в певних межах залежно від умов добування. Дискусія між ними точилася вісім років і в 1808 р. закінчилася перемогою Ж. Пруста. Російський хімік М. Курнаков (1860—1941), поєднуючи погляди обох вчених, показав, що можна одержати сполуки немoleкулярної будови сталого та змінного складу. За його пропозицією такі сполуки було названо відповідно дальтонідами та бертоллідами на честь вчених Дж. Дальтона і К. Бертоллі.

На сьогодні встановлено, що до бертоллідів належить більшість твердих кристалічних речовин немoleкулярної будови — оксиди, сульфідиди, нітриди, карбідиди, галогенідиди металів.

Межі застосовності. Закон поширюється на речовини молекулярної будови. Речовини немoleкулярної будови, одержані за різних умов, можуть мати сталий і змінний склад.

Висновки з закону. 1. Склад речовини молекулярної будови можна описати однією хімічною формулою з цілочисельними індексами.

2. Якщо одні й ті ж хімічні елементи сполучаються між собою в різних кількісних цілочисельних співвідношеннях, вони утворюють різні речовини. Так, відомо сполуки водню та кисню сталого складу — вода H_2O та пероксид водню H_2O_2 , сірки та кисню — оксид сірки (IV) SO_2 і оксид сірки (VI) SO_3 . Існує також багато різних речовин сталого складу, що утворені з елементів вуглецю та водню — вуглеводнів.

Твердження, зворотне закону сталості складу (кожному складу речовини відповідає тільки одна хімічна сполука), — невірне. Один і той же склад можуть мати різні речовини — ізомери.

Використання. Відкриття закону надало можливість описати склад речовин певними хімічними формулами та виконувати розрахунки за ними.

ЗАКОН ЗБЕРЕЖЕННЯ МАСИ РЕЧОВИН ПІД ЧАС ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ. *Формулювання.* Загальна маса речовин, які вступають у хімічну реакцію, дорівнює загальній масі речовин, що утворюються внаслідок реакції.

Якщо хімічну реакцію в загальному вигляді виразити схемою $A + B = D + C$, закон збереження маси можна записати в такій символічній формі:

$$m(A + B) = m(D + C).$$

Ще античні філософи висловлювали думку, що матерія взагалі не зникає і не утворюється знову з нічого, а кількість речовини у Всесвіті залишається постійною. Вони вважали, що це положення очевидне і не вимагає доказів.

Першим вченим, хто визнав його за важливий закон, сформулював (1748 р.) і підтвердив експериментально, був М. Ломоносов. Але оскільки його праці в цій галузі побачили світ лише на початку ХХ ст., автором закону вважають французького вченого А. Лавуазьє (1743—1794). На сторінках підручників хімії закон збереження маси речовин під час хімічних реакцій з'явився лише в 60-х роках ХІХ ст. після його ретельної експериментальної перевірки Ж. Стасом.

Межі застосовності. З точки зору сучасних уявлень про зв'язок між масою та енергією закон не зовсім точний. Оскільки хімічні реакції супроводжуються поглинанням або виділенням енергії, повинна змінюватися і маса реагуючих речовин. Так, під час термічної дисоціації молекул водню енергетичний ефект становить 432 кДж/моль, що відповідає зміні маси на $2,5 \cdot 10^{-9}$ г. Але оскільки найсучасніші аналітичні терези можуть зафіксувати зміну маси на $1 \cdot 10^{-7}$ г, а звичайні аналітичні — на $1 \cdot 10^{-4}$ г, можна сміливо вважати, що закон збереження маси виконується під час хімічних реакцій.

У ядерних реакціях закон не виконується: загальна маса ядер, які утворюються, менша за масу вихідних ядер на так званий дефект мас.

Пояснення закону з точки зору атомно-молекулярного вчення. Під час хімічних реакцій атоми не зникають і не виникають з нічого, число атомів та маса кожного атома не змінюються. Тому і загальна маса речовин не змінюється.

Використання. Закон збереження маси є основою для кількісних розрахунків за хімічними рівняннями в науці та на виробництві.

ЗАКОН ОБ'ЄМНИХ СПІВВІДНОШЕНЬ. Цей закон не входить до програми вступних іспитів з хімії, але його знання необхідне для вирішення розрахункових задач і доведення закону Авогадро.

Формулювання. *Співвідношення об'ємів газів, що вступають у реакцію та утворюються внаслідок неї, в співвідношеннях простих цілих чисел*

Так, у реакції горіння етану в кисні



співвідношення об'ємів газів таке:

$$V(C_2H_6) : V(O_2) : V(CO_2) : V(H_2O) = 2 : 7 : 4 : 6$$

Якщо рівняння реакції між газами зобразити схемою



то у символічній формі закон об'ємних співвідношень записується таким чином:

$$V(A) : V(B) : V(C) : V(D) = a : b : c : d,$$

де a, b, c, d — коефіцієнти, які називаються стехіометричними.

Закон у 1808 р. сформулював Ж. Гей-Люссак. Для його пояснення А. Авогадро припустив, що будь-які гази складаються не з атомів, а з молекул, а молекули простих газів — з двох атомів, наприклад H_2 , Cl_2 , O_2 .

Своє місце в науці закон об'ємних співвідношень посів після уточнення понять «атом» та «молекула» на Першому Міжнародному конгресі хіміків.

Межі застосовності. Закон виконується в реакціях з речовинами, які знаходяться в газоподібному стані, якщо об'єми вимірюються за однакових тиску та температури.

Використання. Закон використовують для розрахунків об'ємів газів за хімічними рівняннями.

ЗАКОН АВОГАДРО. Формулювання. *У рівних об'ємах різних газів за однакових умов міститься однакове число молекул.*

У символічній формі він записується таким чином:

$$N = \text{const, якщо } p, V, T = \text{const,}$$

де N — число молекул; p — тиск, V — об'єм; T — температура.

У 1811 р. А. Авогадро для пояснення емпіричного (дослідного) закону об'ємних співвідношень Ж. Гей-Люссака висунув гіпотезу, яка була прийнята як закон Першим Міжнародним конгресом хіміків.

Межі застосовності. Закону підлягають усі гази (незалежно від розмірів їх молекул). Не підлягають йому гази за умов високого тиску та низької температури та речовини в рідкому та твердому станах.

Пояснення закону з точки зору атомно-молекулярного вчення. Розглянемо, чому закону Авогадро підлягають гази і не підлягають рідкі та тверді речовини.

1. Як відомо, об'єм, що займає певна кількість речовини в будь-якому агрегатному стані, обумовлюється трьома параметрами: кількістю речовини (числом молекул або інших складових часток — структур-

них елементів речовини), відстанями між складовими частками та їх розмірами

2. У газах за умов низького тиску відстані між молекулами приблизно в тисячу разів більші за розміри самих молекул, тобто розміри молекул можна не враховувати

3. Внаслідок цього об'єм газу обумовлюється двома параметрами: числом молекул і відстанями між ними.

4. За однакових умов (тиск і температура) відстані між молекулами в різних газах однакові. Ось чому за однакових умов рівні об'єми різних газів містять одне й те ж число молекул і навпаки. В рідинах і твердих речовинах відстані між частками мають такий же порядок, як і розміри цих часток, тому об'єм рідкої або твердої речовини залежить також від розмірів цих часток. За низьких температур та під високим тиском відстані між молекулами в газах зменшуються і наближаються до розмірів молекул. Тому за таких умов і гази не підлягають закону Авогадро.

Використання. На основі закону були визначені молярний об'єм газу за нормальних умов, молекулярні маси та відносні густини газів, постійна Авогадро та універсальна газова постійна. Закон використовується в розрахунках за хімічними рівняннями

Наслідки закону Авогадро. 1. Молярний об'єм будь-якого газу за нормальних умов дорівнює $0,0224 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, або $22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$. Нормальні умови — це тиск $p = 101325 \text{ Па}$ та температура $T = 273,15 \text{ К}$, або $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$

2. Співвідношення густин двох газів за однакових умов дорівнює співвідношенню їх відносних молекулярних або молярних мас $\rho_1 : \rho_2 = M_{r1} : M_{r2} = M_1 : M_2$. Доведемо ці положення.

Доведення першого наслідку. Розрахунок молярного об'єму газу за нормальних умов. Відомо, що різні речовини в будь-якому агрегатному стані, взяті кількістю 1 моль, містять однакове число часток — структурних елементів цієї речовини (молекул, іонних асоціатів тощо)

З закону Авогадро випливає, що однакове число молекул газів за однакових умов займає однаковий об'єм. Отже гази, взяті за однакових умов у кількості 1 моль, займають однаковий об'єм. Розрахуємо, який об'єм займає моль будь-якого газу за нормальних умов. Для цього скористаємося формулою $V = \frac{m}{\rho}$, де V — об'єм; m — маса; ρ — густина. Коли $\nu = 1 \text{ моль}$, $m = M$, де M — молярна маса, формула перетвориться на $V_m = \frac{M}{\rho}$, де V_m — молярний об'єм. Результати розрахунків наведено в табл. 4.

Отже, молярний об'єм газів за нормальних умов дорівнює приблизно $0,0224 \text{ м}^3/\text{моль}$, або $22,4 \text{ л/моль}$; молярні об'єми твердих і рідких речовин мають інші значення. Наприклад V_m рідкої води дорівнює $0,0180 \text{ л/моль}$, або $18 \text{ мл} \cdot \text{моль}^{-1}$, V_m твердої води, тобто льоду, —

0,0196 л/моль, або 19,6 мл · моль⁻¹. До речі, з останніх чисел можна одержати інформацію про різницю у відстанях між молекулами речовин у газоподібному та рідкому станах. У скільки разів об'єм моля газоподібної води більший ніж рідкої за однакових умов, наприклад за нормальних, у стільки ж разів відстані між молекулами в газі перевищують відстані між молекулами в рідині, тобто приблизно в 1000 разів:

$$\frac{V_m(\text{H}_2\text{O})_г}{V_m(\text{H}_2\text{O})_р} = \frac{22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}}{0,018 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}} = 1244.$$

Таблиця 4. Чисельне значення молярного об'єму різних речовин за нормальних умов

Формула речовини	Молярна маса, кг · моль ⁻¹	Густина, кг · л ⁻³	Молярний об'єм, м ³ · моль ⁻¹
H ₂	0,002016	0,090	0,0224299 (22,4299)
O ₂	0,031999	1,429	0,0223925 (22,3925)
N ₂	0,028013	1,251	0,0223924 (22,3924)
H ₂ O _г	0,018015	0,802	0,0224425 (22,4625)
H ₂ O _р	0,018015	999,841	0,0000180 (0,0180)
H ₂ O _т	0,018015	916,800	0,0000196 (0,0196)

Примітка. У дужках наведено молярний об'єм у л · моль⁻¹.

Розрахунок молярного об'єму газу за умов, відмінних від нормальних. Для розрахунку використовують формулу, що відображає об'єднаний газовий закон:

$$\frac{pV}{T} = \frac{p_n V_n}{T_n},$$

де p_n , V_n , T_n — тиск, об'єм та температура за нормальних умов.

Величина $p_n V_n / T_n = \text{const}$ називається універсальною газовою сталою і позначається літерою R . Для газу кількістю речовини $\nu = 1$ моль $V = V_m$, отже формула об'єднаного газового закону набуває вигляду:

$$\frac{pV_m}{T} = R.$$

Звідси одержимо рівняння для розрахунку молярного об'єму газу за умов, відмінних від нормальних:

$$V_m = \frac{RT}{p}.$$

Розрахунок значення універсальної газової сталої. Значення R розраховується за формулою

$$R = \frac{p_n V_{m_n}}{T_n},$$

де p_n , T_n — тиск і температура за нормальних умов; V_{m_n} — об'єм моля газу за нормальних умов

Універсальна газова стала R набуває різних значень залежно від одиниць вимірювання p_n , V_n , T_n (табл. 5).

Універсальна газова стала R — це молярна стала (як сталі Авогадро та Фарадея).

Доведення другого наслідку. Доведення складається з двох частин — розрахунку густини газу та відносної густини газу.

Таблиця 5. Розрахунок значення R

p_n	T_n, K	V_{m_n}	$R = \frac{p_n \cdot V_{m_n}}{T_n}$
101 325 Па	273,15	$0,0224 \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	$\frac{101325 \text{ Па} \cdot 0,0224 \text{ м}^3}{273 \text{ К} \cdot \text{моль}} =$ $= 8,314 \frac{\text{Па} \cdot \text{м}^3}{\text{К} \cdot \text{моль}} = 8,314 \text{ Дж} \times$ $\times \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
1 атм	273,15	$22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\frac{1 \text{ атм} \cdot 22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}}{273,15 \text{ К}} =$ $= 0,082 \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$
760 мм рт. ст.	273,15	$22400 \text{ мл} \cdot \text{моль}^{-1}$	$\frac{760 \text{ мм рт. ст.} \cdot 22400 \text{ мл}}{273,15 \text{ К} \cdot \text{моль}} =$ $= 62360 \text{ мм} \cdot \text{мм рт. ст.} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$

Розрахунок густини газу Рівняння розрахунку густини газів впливає з рівняння більш загальної величини — густини речовини.

Густина речовини — це фізична величина, що визначається відношенням маси речовини до відповідного об'єму. Позначення: ρ . Визначальне рівняння: $\rho = m/V$, де m — маса речовини; V — її об'єм.

Одиниці вимірювання в СІ — $\text{кг}/\text{м}^3$ або $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3}$, в інших системах — $\text{кг}/\text{л}$ ($\text{кг} \cdot \text{л}^{-1}$), $\text{г}/\text{л}$ ($\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$), $\text{г}/\text{см}^3$ ($\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$), $\text{г}/\text{мл}$ ($\text{г} \cdot \text{мл}^{-1}$).

Поняття застосовують щодо індивідуальних речовин і гомогенних сумішей — сплавів, розчинів, газових сумішей.

Чисельне значення густини залежить від агрегатного стану речовини та умов — тиску та температури. Тому у разі використання густини слід позначати агрегатний стан речовини та умови. Наприклад, за $p = 101\,325 \text{ Па}$ і $T = 273,15 \text{ К}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}, \text{г}}$ = $0,76 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, $\rho_{\text{H}_2\text{O}, \text{л}}$ = $\rho_{\text{льоду}} = 916,8 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$; за $p = 101\,325 \text{ Па}$ і $T = 277,15 \text{ К}$ $\rho_{\text{H}_2\text{O}, \text{г}}$ = $1000 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3} = 1 \text{ кг} \cdot \text{л}^{-1} = 1 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Рівняння розрахунку густини газу:

$$\rho_{(г)} = M/V_{m_n}$$

де M — молярна маса; V_m — молярний об'єм. Якщо $\nu = 1$ моль, $m = M$, $V = V_m$, це рівняння за нормальних умов має такий вигляд:

$$\rho_T = \frac{M}{0,0224} \text{ (кг} \cdot \text{м}^{-3}\text{)} = \frac{M}{22,4} \text{ (г} \cdot \text{л}^{-1}\text{)},$$

за умов, відмінних від нормальних:

$$\rho_T = \frac{Mp}{RT} \text{ (кг} \cdot \text{м}^{-3}\text{)}.$$

Розрахунок відносної густини газу. Рівняння розрахунку відносної густини газу впливає з рівняння більш загальної величини — відносної густини речовини.

Відносна густина речовини — це фізична величина, що визначається відношенням густини цієї речовини ρ_1 до густини іншої речовини ρ_2 , яку взято за стандартний зразок.

Позначення: d або D . Визначальне рівняння: $d = \rho_1/\rho_2$.

За стандартний зразок здебільшого беруть дистильовану воду за умов $p = 101\,325$ Па, $T = 4$ °С, або 277,15 К, а також сухе повітря за умов: $p = 101\,325$ Па і $T = 20$ °С, або 297,15 К.

Рівняння розрахунку відносної густини газу записується у такому вигляді:

$$d_r = \frac{M_1}{M_2} = \frac{M_{r_1}}{M_{r_2}}.$$

Доведемо це. З рівняння визначення густини газу впливає:

$$\rho_T = M/V_m; \quad \rho_{T_1} = M_1/V_{m_1}; \quad \rho_{T_2} = M_2/V_{m_2}.$$

За законом Авогадро, якщо p , $T = \text{const}$, $V_{m_1} = V_{m_2}$; тоді:

$$d = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{V_{m_1}} : \frac{M_2}{V_{m_2}} = \frac{M_1}{M_2} = \frac{M_{r_1}}{M_{r_2}}.$$

Відносна густина газу дорівнює відношенню молярної або відносної молекулярної маси газу до молярної або відносної молекулярної маси газу, який взято за зразок.

Одиниці вимірювання: безрозмірна одиниця.

Рівняння

$$d_{(r)} = \frac{M_1}{M_2} = \frac{M_{r_1}}{M_{r_2}}$$

застосовують тільки щодо газів. Для визначення відносної густини твердих або рідких речовин користуються рівнянням:

$$d = \rho_1/\rho_2 = m_1/m_2,$$

де m_1 і m_2 — маси речовин, узятих однаковим об'ємом!

Густина газу використовують у хімічних розрахунках. Здебільшого її знаходять за воднем, киснем і повітрям!

за воднем $d(\text{H}_2) = \frac{M_r(\text{газу})}{2}$, оскільки $M_r(\text{H}_2) = 2$;

за киснем $d(\text{O}_2) = \frac{M_r(\text{газу})}{32}$, оскільки $M_r(\text{O}_2) = 32$;

за повітрям $d(\text{повітря}) = \frac{M_r(\text{газу})}{29}$, оскільки $M_r(\text{повітря}) = 29$.

П р и к л а д. Розрахуємо відносну густину хлору за воднем.

Дано: $M_r(\text{Cl}_2) = 71$, $M_r(\text{H}_2) = 2$. $d(\text{H}_2) = ?$

Рівняння: $d(\text{H}_2) = \frac{M_r(\text{Cl}_2)}{M_r(\text{H}_2)}$.

Розрахунок: $d(\text{H}_2) = \frac{71}{2} = 35,5$.

Відповідь: відносна густина хлору за воднем дорівнює 35,5.

Формула $d = \frac{M_1}{M_2} = \frac{M_{r_1}}{M_{r_2}}$ є кількісною порівняльною характеристикою газів за однакових умов (p , T).

3. РОЗВ'ЯЗУВАННЯ ТИПОВИХ РОЗРАХУНКОВИХ ЗАДАЧ

3.1. ЗАГАЛЬНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ

1. Проаналізуйте текст задачі з'ясуйте, що дано і що потрібно знайти, запишіть умову задачі з використанням хімічної символіки та позначень фізичних величин (див. табл. 3).

2. З'ясуйте, чи всі необхідні дані наведено в умові задачі, якщо ні — визначте способи знаходження невідомих величин і знайдіть їх.

3. Запишіть рівняння хімічних реакцій і визначальні рівняння, необхідні для розрахунків.

4. Сплануйте послідовність операцій, тобто складіть алгоритм розв'язання задачі.

5. Бажано розв'язати задачу в загальному вигляді через математичні рівняння, а числа підставити в остаточні рівняння.

6. Для спрощення розрахунків дані в задачі маси, об'єми речовин, число молекул переведіть в кількість речовини і далі розглядайте молярні співвідношення, які є здебільшого співвідношеннями невеликих простих чисел.

7. У розрахунках слід використовувати одиниці СІ. Якщо в умові владчі наведено інші одиниці, треба провести відносну кореляцію (див. табл. 3—5).

8. Запишіть відповідь.

4. ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН І ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ Д. МЕНДЕЛЄЄВА

4.1. ВІДКРИТТЯ ПЕРІОДИЧНОГО ЗАКОНУ ТА СТВОРЕННЯ ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ

Після відкриття основних законів та створення атомно-молекулярного вчення хімія почала швидко розвиватися. Наприкінці XVIII ст. було відомо близько 30 хімічних елементів, у середині XIX ст. — вже більше 60. Виникла необхідність їх систематизації. Вчені різних країн — англійці У. Одлінг (1829—1921) і Дж. Ньюлендс (1837—1898), німці І. Деберейнер (1780—1849) і Л. Мейер (1830—1895), француз Ж. Дюма (1800—1884) та інші намагалися класифікувати хімічні елементи. Розв'язав цю проблему в 1869 р. Д. Менделєєв.

У основу класифікації хімічних елементів вчений поклав значення їх атомних мас. Він розташував усі відомі на той час елементи за зростанням їх атомної маси і виявив періодичне повторення їх властивостей (табл. 7). Так, від літію до фтору змінюються:

1) властивості елементів від типових металічних (Li) до типових неметалічних (F);

2) формули вищих оксидів у послідовності $\text{Li}_2\text{O} \rightarrow \text{BeO} \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$;

3) формули гідратів цих оксидів у послідовності $\text{LiOH} \rightarrow \text{Be}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3$ (елемент фтор не утворює ні оксиду, ні гідроксиду, а киснева сполука фтору — фторид кисню OF_2 не є оксидом);

4) валентність елементів у оксидах і гідратах оксидів (від 1 до 5);

5) властивості оксидів і їх гідратів від основних (Li) через амфотерні (Be) та слабо кислі (B, C) до сильних кислих (N);

6) формули летких водневих сполук у послідовності $\text{CH}_4 \rightarrow \text{NH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HF}$ та їх властивості від нейтральних (CH_4) через основні (NH_3) і амфотерні (H_2O) до кислих (HF).

Новий ряд елементів від натрію до хлору повторює наведені зміни в тій самій послідовності:

1) властивості хімічних елементів від типових металічних (Na) до типових неметалічних (Cl);

2) формули вищих оксидів у послідовності $\text{Na}_2\text{O} \rightarrow \text{MgO} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{SO}_2 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_7$;

3) формули гідратів цих оксидів у послідовності $\text{NaOH} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AlO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{HPO}_3 (\text{H}_3\text{PO}_4) \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HClO}_4$;

4) валентність елементів у оксидах і гідратах оксидів (від 1 до 7);

5) властивості оксидів і їх гідратів від сильно основних (лужних)

Таблиця 7. Зміна властивостей елементів,

Характеристика	Водень	Гелій	Літій	Берилій	Бор	Вуглець
Хімічний знак	H	He	Li	Be	B	C
Атомна маса	1	4	7	9	11	12
Формула вищого оксиду	H ₂ O	—	Li ₂ O	BeO	B ₂ O ₃	CO ₂
Формула гідрату оксиду	—	—	LiOH	Be(OH) ₂	H ₃ BO ₃	H ₂ CO ₃
Характер гідрату оксиду*	—	—	Основний	Амфотерний	Кислотний	Кислотний
Валентність у вищому оксиді та його гідраті	1	—	1	2	3	4
Формула легкої водневої сполуки	—	—	—	—	—	CH ₄
Валентність у водневій сполуці	—	—	—	—	—	4

* У рядах від бору до азоту та від кремнію до хлору кислотний характер гідроксидів по

(Na), основних (Mg), через амфотерні (Al) і слабо кисли (Si, P) до сильно кислих (S, Cl);

б) формули легких водневих сполук у послідовності SiH₄ → PH₃ → H₂S → HCl і їх властивості від нейтральних (SiH₄) через дуже слабкі основні (PH₃) до слабо кислих (H₂S) і сильно кислих (HCl).

Далі в ряду від калію до бромю подібна послідовність змін формул вищих оксидів і валентності елементів повторюється двічі. Формули легких водневих сполук і їх властивості змінюються в такому порядку: GeH₄ → AsH₃ → H₂Se → HBr і т. д.

Відокремивши такі ряди елементів у періода та розташували елементи з подібними властивостями один під одним у вертикальні стовпчики — групи. Д. Менделєєв сформулював періодичний закон: властивості простих речовин, а також форми та властивості сполук хімічних елементів перебувають у періодичній залежності від значення атомної маси елементів.

На базі цього закону вчений побудував періодичну систему хімічних елементів, у якій кожний елемент зайняв своє місце в певному періоді та певній групі (табл. 8). Слід зазначити, що розташування деяких елементів у системі не відповідало періодичному закону, наприклад телуру (A_r = 127,6) і йоду (A_r = 126,9), кобальту (A_r = 58,98) і нікелю (A_r = 58,7), відкритого пізніше аргону (A_r = 39,96) і калію (A_r = 39,1).

Оскільки A_r (K) > A_r (Ar), A_r (Te) > A_r (I), A_r (Co) > A_r (Ni) згідно з законом ці елементи слід було б поміняти місцями, але Д. Менделєєв розташував калій у першій групі, аргон — у восьмій, телур — у шостій, йод — у сьомій за тотожністю їх хімічних властивостей з хімічними властивостями елементів відповідної групи. На той час це вважали серйозними вадами закону. Однак вчений пояснював недоліки системи помилками у визначенні атомних мас або тим, що відкрито ще

розташованих за зростанням їх атомних мас

Азот	Кисень	Фтор	Натрій	Магній	Алюміній	Кремій	Фосфор	Сірка	Хлор
N 14 N ₂ O HNO ₃	O 16	F 19	Na 23 Na ₂ O NaOH	Mg 24 MgO Mg(OH) ₂	Al 27 Al ₂ O ₃ Al(OH) ₃ H ₃ AlO ₃ Амфотерний	Si 28 SiO ₂ H ₂ SiO ₃	P 31 P ₂ O ₅ HPO ₃	S 32 SO ₂ H ₂ SO ₄	Cl 35 Cl ₂ O ₇ HClO ₄
Кис- лотний	—	—	Силь- но ос- нов- ний (дуг)	Основний	Амфотер- ний	Кисло- тий	Кис- лотний	Кис- лотний	Кис- лотний
5	—	—	1	2	3	4	5	6	7
NH ₃	H ₂ O	HF	—	—	—	SiH ₄	PH ₃	H ₂ S	HCl
3	2	1	—	—	—	4	3	2	1

свідуються

не всі елементи. Він передбачив існування дванадцяти нових елементів, визначив їх положення в періодичній системі, розрахував атомні маси багатьох з них (берилій, індій, цезій та ін.), особливо докладно описав властивості трьох, які він назвав екабор, екаалюміній та екасиліцій, а також властивості деяких їх сполук.

Майже 40 років Д. Менделєєв працював над розвитком закону. Свій внесок у ствердження закону та періодичної системи зробили також багато вчених різних країн.

Велике враження справило на науковців відкриття елементів, які з геніальною сміливістю передбачив Д. Менделєєв: екаалюмінію — галію Ga (П. Лекок де Буабодран, 1875 р., Франція), екабору — скандій Sc (Л. Нільсон, 1879 р., Швеція), екасиліцію — германію Ge (К. Вінклер, 1896 р., Німеччина). Нижче порівнюються деякі передбачені Д. Менделєєвим у 1871 р. властивості елемента екасиліцію та визначені експериментально властивості германію:

	<i>Екасиліцій</i>	<i>Германій</i>
Атомна маса	72	72,32
Густина, г · см ⁻³	5,5	5,47
Колір	Темно-сірий	Сірувато-білий
Формула оксиду	EO ₂	GeO ₂
Густина оксиду, г · см ⁻³	4,7	4,703
Формула хлориду	ECl ₄ (рідина)	GeCl ₄ (рідина)
Густина хлориду, г · см ⁻³	1,9	1,887
Температура кипіння, °C	Нижче 100	86

У 1894—1898 рр. У. Рамзай (1852—1916) із співробітниками відкрив інертні елементи та визначив їх атомні маси. У 1900 р. У. Рамзай одночасно з Д. Менделєєвим дійшли висновку про необхідність створення в періодичній системі додаткової нульової групи благородних газів або інертних елементів. Пізніше її було включено в VIII гру-

Таблиця 8. Періодична система елементів Д. Менделєєва (один з перших варіантів)

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H — 1 Li — 7	—	B — 11	C — 12	N — 14	O — 16	F — 19	—
Na — 23 K — 39	Mg — 24 Ca — 40	Al — 27 —	Si — 28 Ti — 50	P — 31 V — 51	S — 32 Cr — 52	Cl — 35,5 Mn — 55	Fe — 56; Co — 59; Ni — 59
Cu — 63	Zn — 65 Sr — 87	—	Zr — 91	As — 75 Nb — 97	Se — 78 Mo — 96	Br — 80 —	Ru — 104; Rh — 104; Pd — 106
Ag — 108	Cd — 112 Ba — 137	—	—	Sb — 120 Ta — 182	Te — 127 W — 184	I — 126 —	Os — 199; Ir — 198; Pt — 197
Au — 197	Hg — 200	Tl — 204	Pb — 207	Bi — 208	U — 240	—	—

пу як головну підгрупу. За це відкриття У. Рамзаю в 1904 р. було присуджено Нобелівську премію.

Датські вчені Н. Бор (1885—1964) та Х. Томсен (1826—1909) пояснили подібність хімічних властивостей 14 лантанодів і розташували їх в одній клітинці з лантаном.

Наприкінці XIX ст. періодична система набула загального визнання. Вона увійшла в усі підручники з хімії як класифікація елементів і стала основою загальної хімії. Подальші відкриття будови атома та явища ізотопії показали, що головною кількісною характеристикою елемента є не атомна маса, а заряд ядра (Z). У 1913 р. вчені К. Мозлі і Е. Резерфорд ввели поняття «порядковий номер елемента в періодичній системі», пронумерували в ній всі символи і показали, що саме порядковий номер, рівний заряду ядра Z , і є основою класифікації елементів у періодичній системі. Надалі через Z будемо позначати заряд ядра і порядковий номер.

Так виникло сучасне визначення періодичного закону: властивості хімічних елементів, а також форми та властивості їх сполук перебувають у періодичній залежності від значення заряду їх атомних ядер або порядкового номера елемента в періодичній системі.

Розташування в системі актиноідів остаточно ствердило життєздатність періодичного закону та системи. Елементи торій Th, протактиній Pa, уран U до 1944 р. знаходилися відповідно в IV, V, VI групах, а ще не відкриті елементи з $Z = 94, 95, 96$ вважалися аналогами осмію, ірідію, платини. Американський вчений Г. Сиборг у 1945 р. сформулював поняття «актиноїди», передбачив їх число (14) та розмістив у одній клітинці з актинієм, як свого часу було зроблено з лантанодами.

Одержання в 1964 р. російським вченим Г. Флеровим (1913—1990) і його співробітниками елемента курчатовію Ku з $Z = 104$ започаткувало нову родину елементів — трансактиноідів. Г. Сиборг синтезував елементи з $Z = 93—98, 101, 102$, за що йому в 1951 р. було присуджено Нобелівську премію. Зараз синтезовано елементи $Z = 105—110$ ($Z = 105$ — Г. Флеров і співробітники), $Z = 106, 107, 110$ — Ю. Оганесян і співробітники, $Z = 108, 109$ — Г. Мюнценберг і співробітники).

4.2. БУДОВА ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ

На сьогодні запропоновано кілька сот варіантів зображення періодичної системи у вигляді таблиць, геометричних фігур, аналітичних кривих тощо. Найчастіше використовують дві форми таблиць — скорочену та розгорнуту. Сучасна періодична система містить 110 хімічних елементів. Кожний з них посідає в ній певне місце — клітинку в таблиці, має свій порядковий номер. У кожній клітинці таблиці, крім хімічного знаку елемента, зазначено його порядковий номер (Z) та середню відносну атомну масу (A_r).

Для радіоактивних елементів з $Z = 43, 61, 84-110$ (за винятком Th — $Z = 90$ і U — $Z = 92$) у квадратних дужках наведено масове число найбільш стабільного або доступного ізотопу.

Періодична система складається з семи періодів і восьми груп.

Періоди. *Період* — це горизонтальний ряд, що починається лужним металом і закінчується інертним елементом. Винятки: перший період починається неметалом — воднем, сьомий період — незакінчений. Наводимо число елементів у кожному періоді:

Номер періоду	1	2	3	4	5	6	7
Число елементів	2	8	8	18	18	32	21

Перший — третій періоди складаються з одного ряду (в скороченій формі таблиці) і називаються малими. Елементи, розміщені в них, називаються типовими.

Четвертий — шостий періоди складаються з двох рядів і називаються великими. Верхній ряд великого періоду — парний, нижній — непарний.

Сьомий період хоча і складається з одного ряду, але він теж великий. У періодичній системі налічується десять рядів.

У шостому періоді після лантану La ($Z = 57$) розташовано 14 елементів ($Z = 58-71$), подібних до нього, — лантаніодів. У сьомому періоді після актинію Ac ($Z = 89$) також розташовано 14 елементів ($Z = 90-103$), подібних до нього, — актиніодів. Місце цих елементів у системі позначено в клітинках лантану та актинію, а хімічні знаки, порядкові номери та відносні атомні маси — в ряду клітин під таблицею.

Групи. *Група* — це вертикальний стовпчик, що містить елементи, властивості яких подібні. Кожна група складається із двох підгруп: головної та побічної. Виділити в групах головні та побічні підгрупи запропонував Н. Бор.

Підгрупи. *Підгрупи*, до складу яких входять елементи малих і великих періодів, називаються головними (А).

Підгрупи, які містять лише елементи великих періодів, називаються побічними (В).

Так, H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr — головна підгрупа першої групи — IA група; F, Cl, Br, I, At, — головна підгрупа сьомої групи — VIIA; Mn, Tc, Re — побічна підгрупа сьомої групи — VIIB; Cu, Ag, Au — побічна підгрупа першої групи — IB.

Елементи кожної підгрупи — хімічні аналоги. Властивості елементів головної та побічної підгруп однієї групи різняться. Так, усі елементи побічних підгруп — метали, а більшість елементів головних підгруп IV—VIII груп — неметали. Водночас усі елементи однієї групи (головної та побічної підгруп) виявляють подібні хімічні властивості, переважно у вищих ступенях окислення, значення яких формально збігаються з номером групи.

Зі ствердженням розуміння про першорядність заряду ядра або порядкового номера елемента в періодичній системі питання про причини

тотожності хімічних властивостей елементів однієї групи (або підгрупи) та відмінності їх від інших груп (або підгруп) все ж таки не були вирішені. Відповідь на це питання було одержано після відкриття будови електронних оболонок атомів.

Слід звернути увагу, що охарактеризувати положення елемента в періодичній системі — значить назвати період, ряд, групу, підгрупу, порядковий номер.

4.3. ЗАЛЕЖНІСТЬ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕЛЕМЕНТІВ ВІД ПОЛОЖЕННЯ В ПЕРІОДИЧНІЙ СИСТЕМІ

Знаючи положення елемента в періодичній системі, можна передбачити властивості його сполук, користуючись такими відомостями.

1. Склад вищих солетвірних оксидів елементів визначається номером групи (табл. 9).

2. Водневі леткі сполуки певного складу утворюються лише неметалами, тобто елементами тільки головних підгруп IV—VII груп (див.

Таблиця 9. Формули вищих солетвірних оксидів і летких водневих сполук хімічних елементів залежно від номера групи

Сполука	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Вищий солетвірний оксид	E_2O	EO	E_2O_3	EO_2	E_2O_5	EO_3	E_2O_7	EO_4
Летка воднева сполука елементів головної підгрупи	—	—	—	EH_4	EH_5	EH_2	EH	—

табл. 9). Слід розрізняти загальне поняття «гідриди елементів» і конкретне «леткі водневі сполуки». Гідриди — сполуки з воднем різного складу та природи утворюють майже всі елементи, а леткі водневі — тільки неметали.

3. У періодах хімічні властивості змінюються від металічних (елементи початку періодів) через проміжні між металічними та неметалічними до неметалічних (елементи кінця періодів). У великих періодах це відбувається повільніше, ніж у малих через сукупності перехідних елементів.

4. У головних підгрупах із зростанням атомних мас збільшуються металічні властивості та зменшуються неметалічні, зростають густини простих речовин, знижуються температури плавлення простих речовин металів і підвищуються температури плавлення простих речовин неметалів. Ці явища пояснюються, виходячи з електронної теорії будови атомів.

5. Властивості кожного елемента визначаються як середні між властивостями елементів, що оточують його в періодичній системі з чоти

рьох боків:

$$A_r(\text{Se}) = \frac{A_r(\text{S}) + A_r(\text{Fe}) + A_r(\text{As}) + A_r(\text{Br})}{4} = \frac{32 + 127 + 75 + 80}{4} = 79.$$

Так можна визначити й інші властивості елементів. Наприклад, алюміній оточений неметалічними бором і кремнієм, металічними скандієм і магнієм. Отже, імовірно, що його властивості є проміжними між металічними та неметалічними. Дійсно, його оксид і гідроксид виявляють амфотерні властивості. Таким чином, спираючись на тенденції зміни властивостей елементів у періодах і групах, можна передбачити їх властивості.

4.4. ЗНАЧЕННЯ ПЕРІОДИЧНОГО ЗАКОНУ ТА ПЕРІОДИЧНОЇ СИСТЕМИ ЕЛЕМЕНТІВ Д. МЕНДЕЛЄЄВА

1. Періодичний закон хімічних елементів — один з основних законів природи. Після його створення природознавство пережило наукову революцію, було розроблено нові теорії (відносності, квантової механіки, будови речовини), знайдено нові елементи, але ці відкриття не тільки не зруйнували періодичний закон та систему, але й розвинули їх, надали їм нового змісту, затвердили життєздатність та фундаментальність.

2. Періодичний закон і система показали взаємозв'язок хімічних елементів. Періодична система є природною універсальною класифікацією всіх хімічних елементів.

3. Відкриття періодичного закону та створення періодичної системи завершили розвиток атомістичних уявлень у ХІХ ст., започаткували сучасну хімію.

4. Найбільше значення періодичного закону та системи полягає в передбаченні існування нових елементів, відкриття яких підтвердило силу генія Д. Менделєєва. У наш час закономірності періодичної зміни властивостей елементів використовуються в сучасній хімії, геології, геохімії, космохімії, ядерній хімії, різноманітних технологіях. Так, вчені прогнозують властивості трансактиноїдів з $Z = 104$ — 121 і надактиноїдів, або суперактиноїдів, розміщених за елементом з $Z = 121$, обговорюють проблему будови сьомого періоду системи. Періодичну систему використовують під час розробки методів синтезу напівпровідників, нових каталізаторів тощо.

5. Періодичний закон і періодична система покладені в основу викладання хімії в середніх і вищих навчальних закладах. За положенням елемента в періодичній системі можна одразу визначити будову його атома та прогнозувати властивості сполук.

6. Періодична система має величезне значення для розуміння науковцями матеріального світу.

5. БУДОВА АТОМА

5.1. ЯДРО АТОМА

Д. Менделєєв відкрив періодичний закон, створив періодичну систему елементів, але не з'ясував причину періодичних змін, подібності та відмінності властивостей елементів. Тільки теорія будови атома, створена в ХХ ст., пояснила ці закономірності. В ХІХ ст. вважали, що атом — неподільна частка. Наприкінці ХІХ та на початку ХХ ст. були зроблені відкриття, які стали основою сучасної теорії будови атома (табл. 10).

За сучасною теорією атом — це електронейтральна система, що складається з позитивно зарядженого ядра та негативно зарядженої електронної оболонки.

Визначення. *Ядро (синонім — нуклід) — це центральна позитивно заряджена частина атома, в якій зосереджена його маса. Розміри ядра в десятки тисяч разів менші за розміри атома (діаметри атома та ядра — 10^{-10} м та 10^{-14} — 10^{-15} м).*

Склад. Ядро складається з нуклонів — протонів та нейтронів. *Протон — це частка з масою спокою $1,6726485 \cdot 10^{-27}$ кг (1,0073 а. о. м. \approx 1 а. о. м.) і позитивним зарядом, абсолютне значення якого становить $1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл, або 1 в одиницях елементарного електричного заряду.*

Позначення: 1_1p . Верхній індекс означає масу в атомних одиницях маси, нижній — абсолютне значення заряду в одиницях елементарного електричного заряду.

Нейтрон — це електронейтральна частка з масою спокою $1,6749543 \cdot 10^{-27}$ кг (1,0087 а. о. м. \approx 1 а. о. м.).

Позначення: 1_0n . Нейтрон пов'язаний з протоном співвідношенням: ${}^1_0n \approx {}^1_1p + \bar{e}$. Електрони не входять до складу ядра, але, як відомо, під час β -розпаду ядро випромінює електрони, які там утворюються за наведеним співвідношенням. Так виникає новий хімічний елемент, порядковий номер якого більший на одиницю за порядковий номер елемента, з якого він утворюється, наприклад ${}^{239}_{92}\text{U} \rightarrow {}^{239}_{93}\text{Np} + \bar{e}$.

Хоча електрон не входить до складу ядра, доречно дати визначення цього поняття.

Електрон — це частка з масою спокою $9,109534 \cdot 10^{-31}$ кг і негативним зарядом, абсолютне значення якого дорівнює $1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Саме заряд електрона був прийнятий за одиницю елементарного електричного заряду. В цих одиницях заряд електрона — 1. Позначення: \bar{e} або e .

Як бачимо, маса електрона менша за масу протона в 1836 разів і менша за масу нейтрона в 1840 разів. Заряди протона та електрона мають однакове абсолютне значення та різні знаки (+1 і -1), тому в електронейтральному атомі число електронів дорівнює числу протонів.

Таблиця 10. Відкриття, які сприяли створенню сучасної

Відкриття	Рік відкриття	Прізвище вченого	Роки життя вченого
Рентгенівське випромінювання	1895	К. Рентген	1845—1928
Радіоактивність	1896	Д. Беккерель	1852—1908
Електрон	1897	Дж. Томпсон	1856—1940
Одержання, вивчення положення, радіо	1897—1903	М. Склодовська-Кюрі, П. Кюрі	1867—1934 1859—1906
Теорія квантів	1900	М. Планк	1858—1947
Закон радіоактивних перетворень, період напіврозпаду	1903	Е. Резерфорд, Ф. Содді	1871—1937 1877—1956
Ядро	1911	Е. Резерфорд	1871—1937
Планетарна модель атома	1911	Е. Резерфорд	1871—1937
Збіг заряду ядра з номером елемента в періодичній системі	1913	К. Мозлі	1887—1915
Квантова модель атома	1913	Н. Бор	1885—1962
Ізотопія (термін ізотоп)	1913	Ф. Содді	1877—1956
Закон радіоактивного зсуву	1913	Ф. Содді, К. Фаянс	1877—1956 1887—1975
Штучне розщеплення ядра	1919	Е. Резерфорд	1871—1937
Правило цілих чисел (A , ізотопу — ціле число), ізотопи неону та інших елементів (усього 210)	1920—1930	Р. Астон	1887—1945
Електронні конфігурації атомів елементів	1921	Н. Бор	1885—1962
Хвильова природа електронів	1923	П. Луї де Бройль	1892—1987
Створення хвильової механіки	1925	Е. Шредингер	1887—1960
Спін електрона	1925	Дж. Уленбек, С. Гаудсміт	Р. н. 1900 Р. н. 1902
Принцип Паулі	1925	В. Паулі	1900—1958
Принцип невизначеності, створення квантової механіки	1927	В. Гейзенберг	1901—1979
Правило Гунда, σ - та p -зв'язки	1927—1931	Р. Гунд	Р. н. 1896
Природа хімічного зв'язку, теорія гібридизації орбіталей, розрахунок електронегативностей елементів	1931—1938	Л. Полінг	Р. н. 1901
Нейтрон	1932	Дж. Чедвік	1891—1974
Протонно-нейтронна модель ядра	1932	Д. Іваненко, В. Гейзенберг	Р. н. 1904 1901—1979
Штучна радіоактивність, синтез радіоактивних елементів	1934	І. Жоліо-Кюрі, Ф. Жоліо-Кюрі	1897—1956 1900—1953
Правило Клечковського (правило $n + l, n$)	1951	В. Клечковський	1900—1972

теорії будови атома

Батьківщина		Рік присудження Нобелівської премії
автора	відкриття	
Німеччина	Німеччина	1901
Франція	Франція	1903
Англія	Англія	1906
Польща	Франція	1903, 1911
Франція	"	1903
Німеччина	Німеччина	1918
Нова Зеландія	Англія	1908
Англія	Канада	1921
Нова Зеландія	Англія	1908
"	"	1908
Англія	"	—
Данія	Данія	1922
Англія	Канада	1921
"	"	—
Польща	США	—
Нова Зеландія	Англія	1908
Англія	"	1922
Данія	Данія	1922
Франція	Франція	1929
Австрія	Австрія	1933
Індонезія	"	—
Нідерланди	США	—
Швейцарія	Швейцарія	1945
Німеччина	Німеччина	1932
Німеччина	Німеччина	—
США	США	1954
Англія	Англія	1935
Колишній СРСР	Колишній СРСР	—
Німеччина	Німеччина	1932
Франція	Франція	1935
"	"	1935
Колишній СРСР	Колишній СРСР	—

Протони, електрони, нейтрони — це елементарні частки. Зараз відомо близько двохсот елементарних часток, які мають різні властивості (масу, заряд та ін.).

Число протонів і нейтронів у ядрі (як і число електронів в електронній оболонці) можна визначити за розташуванням хімічного елемента в періодичній системі (табл. 11). Докладне пояснення розрахунку числа складових часток атома наведено далі.

Заряд. Заряд ядра атома, точніше його абсолютне значення, дорівнює порядковому номеру Z елемента в періодичній системі (див. табл. 11). Водночас заряд ядра визначається сумарним зарядом усіх заряджених часток, з яких воно складається (протонів). Оскільки заряд протона дорівнює $+1$, число протонів у ядрі дорівнює порядковому номеру Z елемента в періодичній системі (табл. 12).

Заряд ядра (число протонів у ядрі) всіх атомів певного елемента — величина постійна — головна кількісна характеристика цього елемента.

Маса. Як впливає з визначення ядра, в ньому зосереджена майже вся маса атома, хоча його розміри приблизно в 10^4 разів менші за розміри атома. Саме тому густина ядра ($\sim 10^{14}$ кг · м⁻³) є надзвичайно великою порівняно з густиною речовини.

Це пояснюється таким чином: а) маса атома складається з мас протонів, нейтронів і

Таблиця 11 Характеристика часток, з яких складається атом

Назва	Символ	Маса, а. о. м.	Заряд, одиниць елементарного заряду	Число в атомі
Ядро				
Протон	1_1p	1	+1	Z (порядковий номер)
Нейтрон	1_0n	1	0	$A_r - Z$ (різниця між атомною масою та порядковим номером)
Електронна оболонка				
Електрон	e^-	1/1836	-1	Z (порядковий номер)

Таблиця 12. Кількісні характеристики природних ізотопів елементів першого — другого періодів та будова їх ядер

Символ елемента	Порядковий номер	Заряд ядра	Масове число	Число		Масова частка в природному елементі	Маса ядра, в а. м.
				протонів	нейтронів		
H	1	+1	1	1	—	99,9844	1,0078
			2	1	1	0,0156	2,0141
He	2	+2	3	2	1	0,0001	3,0160
			4	2	2	99,9999	4,0026
Li	3	+3	6	3	3	7,4200	6,0151
			7	3	4	92,5800	7,0160
Be	4	+4	9	4	5	100,0000	9,0122
			10	5	5	19,7000	10,0129
B	5	+5	11	5	6	80,3000	11,0093
			12	6	6	98,8920	12,0000
C	6	+6	13	6	7	1,1080	13,0034
			14	7	7	99,6350	14,0031
N	7	+7	15	7	8	0,3650	15,0001
			16	8	8	99,7690	15,9949
O	8	+8	17	8	9	0,0370	16,9991
			18	8	10	0,2040	17,9992
F	9	+9	19	9	10	100,0000	18,9984

електронів; б) маса ядра складається з мас протонів і нейтронів; в) маса всіх електронів у атомі менша за масу ядра приблизно в $4 \cdot 10^3$ разів і тому внесок маси електронів у масу атома дуже незначний. Таким чином, можна вважати, що маса ядра практично дорівнює масі атома і, коли вони виміряні в атомних одиницях маси, дорівнює відносній атомній масі: $m_d = m_a = A_r$.

На відміну від заряду ядра маса окремих атомів одного й того ж хімічного елемента може мати різні значення (див. табл. 12). Такі атоми називаються ізотопами. Саме тому відносна атомна маса як кількісна характеристика елемента не має першорядного значення.

5.2. ІЗОТОПИ

Визначення. *Ізотопи* — це різновиди певного хімічного елемента, що мають різні маси ядер. Термін «ізотоп» походить від грецьких слів «ізо» — рівний, однаковий, «топос» — місце. Ізотоп — той, що посідає одне місце (йдеться про періодичну систему).

Ізотопна маса. *Маса ядра ізотопу, виміряна в атомних одиницях маси, називається відносною атомною масою ізотопу, або ізотопною масою.* Вона позначається, як і відносна атомна маса елемента, — A_r . Так, у природному елементі водню масові частки «легких» атомів з $A_r = 1,0078$ і «важких» $A_r = 2,0141$ становлять 99,984 % і 0,0156 %. Природа ізотопії пояснюється різною будовою ядер ізотопів одного елемента: маючи однакове число протонів у ядрі (однаковий заряд ядра), ядра містять різне число нейтронів. Так, ядро «легкого» ізотопу водню містить один протон (1_1p), а ядро «важкого» — один протон і один нейтрон (1_1p , 1_0n). У фізиці та хімії поруч з величиною «відносна атомна маса» використовують величину «масове число».

Масове число. *Це загальне число протонів і нейтронів у ядрі.* Позначається воно через A . Математична формула: $A = Z + N$, де Z — число протонів, яке збігається з порядковим номером елемента в періодичній системі; N — число нейтронів.

Знаючи масове число ізотопу, можна розрахувати число нейтронів у ядрі: $N = A - Z$ (масове число мінус порядковий номер).

Позначення ізотопів. Ізотопи позначаються символом хімічного елемента з двома індексами ліворуч: верхній показує масове число, нижній — абсолютне значення заряду ядра. Ізотопи водню позначаються так: легкого (протію) — 1_1H ; важкого (дейтерію) — 2_1H , або D; надважкого (тритію) — 3_1H , або T.

Зв'язок відносної ізотопної маси (A_r) з масовим числом (A). Раніше вважалось, що ізотопні маси елементів, виміряні в атомних одиницях маси — цілі числа, збігаються з масовими числами ізотопів (див. табл. 10). Це пояснювалося припущенням $m({}^1_1p) = m({}^1_0n) = 1$ а. о. м., обумовленим тогочасною точністю вимірювання мас протона та нейтрона. Точніші вимірювання мас елементарних часток показали, що ізотопні маси A_r — не цілі числа, а часто навіть менші за відповідні масові числа A , наприклад, $A_r({}^{16}_8O) = 15,9949$; $A_r({}^{17}_8O) = 16,991$, тобто маса ядра менша за суму мас протонів і нейтронів, з яких воно складається. Різниця $\Delta m = [Zm({}^1_1p) + Nm({}^1_0n) - m_A]$ називається *дефектом маси*, який характеризує енергію зв'язку протонів і нейтронів у ядрі.

Значення відкриття ізотопії для розвитку теорії будови атома та періодичного закону. Це відкриття відіграло таку роль:

а) пояснило деякі відхилення від періодичного закону, сформульованого Д. Менделєєвим, у послідовностях зростання атомних мас хіміч-

істинні (то відповідних номерів (наприклад, розташування елементів Ar і Ca в Ca і Ar)).

Ці зміни змінили це формулювання на сучасне, в якому за основу прийнято не атомну масу, а заряд ядра як головну кількісну характеристику хімічного елемента; в) уточнило поняття «хімічний елемент» і «відносна атомна маса елемента» в періодичній системі.

Хімічний елемент — це вид атомів з однаковим зарядом ядра. *Відносна атомна маса елемента в періодичній системі* — це середнє значення

Таблиця 13 Різновидя нуклідів

Кількісна характеристика	Ізотоп	Ізобари	Ізотони
Число протонів (заряд ядра Z)	Однакове	Різне	Різне
Число нейтронів N	Різне	»	Однакове
Масове число A	»	Однакове	Різне
Приклади	^{39}K , ^{40}K ^{19}K , ^{19}K	^{40}K , ^{40}Ar , ^{40}Ca ^{19}K , ^{28}Ar , ^{20}Ca	^{14}C , ^{15}N , ^{16}O *

* Число нейтронів $N = 8$.

чення атомних мас його ізотопів з урахуванням їх масових часток у природному елементі. Загальна формула для розрахунку:

$$A_{\text{сеп}} = \frac{w_1 A_{r_1} + w_2 A_{r_2} + \dots + w_n A_{r_n}}{w_1 + w_2 + \dots + w_n}$$

Наприклад:

$$A_{\text{сеп}}(\text{H}) = \frac{1,0078 \cdot 99,984 + 2,0141 \cdot 10,0156}{100} = 1,0079;$$

$$A_{\text{сеп}}(\text{Ar}) = \frac{0,337 \cdot 35,9675 + 0,063 \cdot 37,9627 + 99,6 \cdot 39,964}{100} = 39,9477;$$

$$A_{\text{сеп}}(\text{K}) = \frac{93,22 \cdot 38,9637 + 0,01 \cdot 39,974 + 6,77 \cdot 40,962}{100} = 39,0988.$$

Межі застосовності. Термін «ізотоп» слід використовувати тільки для позначення різновидів одного елемента, тобто нуклідів з однаковим Z , наприклад ізотопи калію-39 і калію-40. Для позначення ядер атомів з фіксованим масовим числом слід використовувати більш узагальнений термін «нуклід». Так, позначення ^{39}K и ^{39}Ar треба читати: нукліди калію-39 і аргону-39.

Вживають також поняття «ізобари» і «ізотони». Ізобари — це нукліди різних елементів з однаковим масовим числом. Ізотони — нукліди різних елементів з однаковим числом нейтронів, але різним масовим числом. Отже, нукліди — загальне поняття, яке охоплює ізотопи, ізобари та ізотони (табл. 13).

Класифікація. Ізотопи бувають природні, штучні, радіоактивні та стабільні.

Природні — ізотопи, які існують у природі. *Штучні* — це такі, що не трапляються в природі, а утворюються під час ядерних реакцій. Взагалі відомо природні ізотопи 94 природних елементів (п. 2.3). Є штучні ізотопи всіх 110 елементів, тобто поняття «штучні ізотопи» та «штучні елементи» не завжди збігаються. Штучні елементи — це ті, в яких усі ізотопи штучні. Штучні ізотопи можна одержати для всіх природних елементів, наприклад ${}^3\text{T}$, ${}^6\text{He}$ і ${}^8\text{He}$ — штучні ізотопи природних елементів водню та гелію.

Радіоактивні — це нестійкі ізотопи, що спонтанно перетворюються на інші нукліди, виділяючи енергію. Всі штучні та частина природних ізотопів радіоактивні. Вони називаються *радіонуклідами*. Внаслідок Чорнобильської катастрофи утворилось багато штучних радіонуклідів, дуже небезпечних для людей: ${}^{131}\text{I}$, ${}^{137}\text{Cs}$, ${}^{90}\text{Sr}$ тощо. Існує більше 2 тис. радіонуклідів 110 елементів.

Стабільні — це нерадіоактивні ізотопи. Відомо 273 стабільних нуклідів природних елементів.

Усі ізотопи елемента мають однакові хімічні властивості. Це явище підтверджує чинність сучасного формулювання періодичного закону Д. Менделєєва. Радіоактивні ізотопи застосовуються в наукових дослідженнях (як мічені атоми, що дозволяють стежити за перебігом хімічних та біологічних перетворень), у промисловості, медицині, сільському господарстві.

Відомо, що на відміну від м'яса сало не забруднюється радіонуклідами. Тому в Англії, коли вирощують свиней для одержання бекона, час від часу контролюють товщину шарів сала та м'яса, згодуючи тваринам короткоживучі радіонукліди та вимірюючи радіоактивність м'яса тварин.

5.3. БУДОВА ЕЛЕКТРОННИХ ОБОЛОНОК АТОМІВ

Визначення. *Електронна оболонка* — це сукупність електронів, що рухаються в атомі навколо ядра. Число електронів у нейтральному атомі дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній системі.

Двоїста природа електрона. В 1910—1920 рр. вважали, що електрони — це частки, які обертаються на певних орбітах навколо ядра (як планети навколо Сонця). В 1920—1930 рр. було створено сучасну теорію будови атома. Результати експериментів свідчили, що електрон має двоїсту природу — властивості частки та хвилі (маса спокою, дифракція, інтерференція, фотоелектричний ефект тощо).

Електрон у атомі можна уявити як хмару з певною густиною від'ємного електричного заряду в певному об'ємі простору навколо ядра.

Математична хвильова функція ψ (виміра — фі^2) характеризує ймовірність знаходження електрона в певній області простору на певній відстані від ядра, називається атомною орбітальною або орбітальною. Можна дати також інше тлумачення цього поняття:

орбіталі — це простір навколо ядра, в якому перебування електрона є найбільш ймовірним.

Квантові числа. Орбіталі знаходяться на певних відстанях від ядра, мають певні форму та орієнтацію в просторі. Для їх характеристики використовують набір квантових чисел: головного n (єн), побіч-

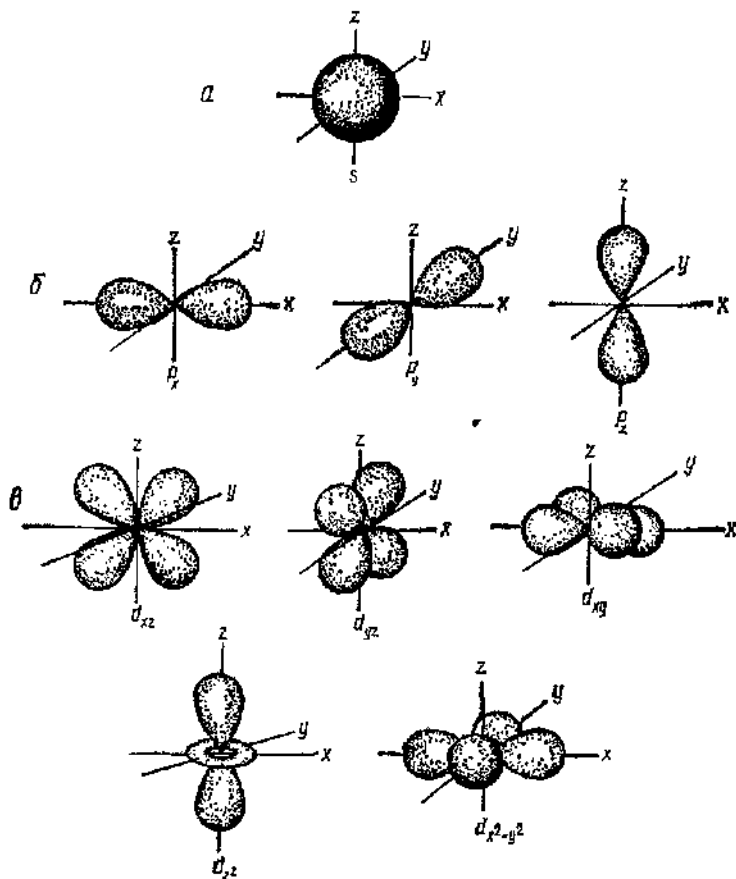


Рис. 1. Форма та орієнтація орбіталей:
 а — s-орбіталей; б — p-орбіталей; в — d-орбіталей

ного l (ель) та магнітного m_l (ем ель). Слід зазначити, що поняття «орбіталі», «квантові числа», «енергетичні рівні», «підрівні» є математичними поняттями квантової механіки. Інтерпретація їх фізичної суті є умовною і спрощеною.

Головне квантове число. Це число характеризує енергію орбіталі, яка перш за все залежить від відстані орбіталі від ядра. Воно може

мати цілочисельні значення від одиниці до нескінченності ($n = 1, 2, \dots, \infty$). Орбіталі, що характеризуються однаковим значенням головного квантового числа, знаходяться на однаковій відстані від ядра, мають однакову енергію, отже перебувають на одному енергетичному рівні.

Енергетичний рівень — це сукупність орбіталей, які характеризуються однаковим значенням головного квантового числа n . Чим далі від ядра знаходиться орбіталь, тим більшу енергію вона має: $E_n > E_{n-1}$.

Форма 1

Значення:					
n	1	2	3	4	5
l	0	0; 1	0; 1; 2	0; 1; 2; 3	0; 1; 2; 3; 4
Позначення l	s	$s; p$	$s; p; d$	$s; p; d; f$	$s; p; d; f; g$
Число енергетичних підрівнів на рівні n	1	2	3	4	5

Побічне орбітальне, або азимутальне квантове число. Це число визначає форму орбіталі. Воно може набувати цілочисельних значень від 0 до $n - 1$ ($l = 0, 1, 2, \dots, n - 1$). Кожному значенню орбітального квантового числа відповідає орбіталь певної форми. Якщо $l = 0$, орбіталь незалежно від значення головного квантового числа має сферичну форму та називається s -орбіталлю. Значенню $l = 1$ відповідає орбіталь, що має форму гантелі (p -орбіталь). Зі збільшенням значення l форма орбіталей ускладнюється (рис. 1).

Наводимо позначення орбіталей залежно від значення азимутального квантового числа:

Значення l	0	1	2	3	4	5	6
Позначення орбіталі	s (ес)	p (пе)	d (де)	f (еф)	g (же)	h (аш)	i (і)

Енергія орбіталі для одноелектронної системи (наприклад, у атомі водню) не залежить від її форми, тобто від значення l . Але для багатоелектронних систем, де існує взаємодія між електронами (а саме, відштовхування), енергія орбіталі зумовлена також її формою, отже визначається не лише головним квантовим числом, але й орбітальним. Орбіталі, які характеризуються однаковим n і різним l , мають різну енергію. Тому поруч з поняттям «енергетичний рівень» існує поняття «енергетичний підрівень» як сукупність орбіталей з певними значеннями головного та побічного квантових чисел. Кожному енергетичному рівню з певним значенням n відповідає набір енергетичних підрівнів із значеннями побічного квантового числа від 0 до $n - 1$ (форма 1). Розрахунок свідчить, що число енергетичних підрівнів на енергетичному рівні дорівнює значенню його n . Кажуть, що енергетичний рівень розщеплюється на n енергетичних підрівнів. Доведемо це.

Число енергетичних підрівнів на першому енергетичному рівні ($n = 1$) визначається набором цілочисельних значень l між $l = 0$ і $l = n - 1$. Оскільки $n - 1 = 1 - 1 = 0$, на першому енергетичному рівні міститься один енергетичний підрівень з $l = 0$, тобто s -підрівень. Його позначення: $1s$ -підрівень, де цифра 1 означає номер рівня, тобто $n = 1$.

Число енергетичних підрівнів на другому енергетичному рівні ($n = 2$) визначається набором цілочисельних значень l між $l = 0$ і $l = n - 1$. Оскільки $n - 1 = 2 - 1 = 1$, а між числами 0 і 1 немає інших цілих чисел, то другий енергетичний рівень розщеплюється на два енергетичних підрівні з $l = 0$ і $l = 1$, тобто на s - і p -підрівні. Позначення: $2s$ і $2p$.

Число енергетичних підрівнів на третьому енергетичному рівні ($n = 3$) визначається набором цілочисельних значень l між $l = 0$ і $l = n - 1 = 3 - 1 = 2$, тобто $l = 0, l = 1, l = 2$. Звідси третій енергетичний рівень розщеплюється на три енергетичні підрівні s, p і d . Позначення: $3s, 3p$ і $3d$.

Слід підкреслити, що в позначенні підрівня великою цифрою перед літерами (s, p, d та ін.) обов'язково треба вказувати номер рівня, тобто головне квантове число (1, 2, 3 тощо).

Таким же чином розраховуємо число енергетичних підрівнів на будь-якому рівні (див. форм. 1).

Магнітне квантове число. Це число визначає орієнтацію орбіталі в просторі. Воно може набувати цілочисельних значень від $-l$ до $+l$ (зокрема і нуль). Розрахунок свідчить, що при певному значенні l число можливих значень m_l дорівнює $2l + 1$ (форма 2).

Так, при $l = 0$ $m_l = 0$. Це означає, що s -орбіталь має одну орієнтацію щодо трьох осей координат (рис. 1, а). При $l = 1$ m_l може набувати трьох значень: $-1, 0, +1$. Це означає, що p -орбіталі мають три орієнтації в просторі — за координатними осями x, y, z (рис. 1, б), d -орбіталі — п'ять (рис. 1, в), f -орбіталі — сім орієнтацій.

Таким чином, набір значень магнітного квантового числа визначає число орбіталей на енергетичному підрівні. Схематично орбіталь зображується чотирикутником \square . Загальне число орбіталей на рівні n становить n^2 : на першому рівні міститься одна орбіталь ($1^2 = 1$), на другому — чотири ($2^2 = 4$), на третьому — дев'ять ($3^2 = 9$) тощо.

Так, перший енергетичний рівень містить на одному s -підрівні одну s -орбіталь. Другий енергетичний рівень $n = 2$ має два підрівні $2s$ і $2p$. На $2s$ -підрівні знаходиться одна s -орбіталь, на $2p$ -підрівні — три p -орбіталі. Третій енергетичний рівень має три підрівні: $3s, 3p$ і $3d$. На $3s$ -підрівні — одна s -орбіталь, на $3p$ -підрівні — три p -орбіталі, на $3d$ -підрівні — п'ять d -орбіталей. Четвертий енергетичний рівень має таку будову: одна s -орбіталь, три p -орбіталі, п'ять d -орбіталей та сім f -орбіталей.

Отже, кожен енергетичний рівень містить певний набір енергетичних підрівнів, кожен енергетичний підрівень має певні орбіталі.

форма 2

Позначення підривня	2		3		4		4f			
	1s	2s	3s	3p	4s	4p				
m ₁	0	0	0	+1 0 -1	+2 +1 0 -1 -2	0	+1 0 -1	+2 +1 0 -1 -2	+3 +2 +1 0 -1 -2 -3	
Схематичне зображення орбіталей										
Число орбіталей:										
на під-рівні 2l + 1	1	1	3	1	3	5	1	3	5	7
на рівні n ²	1	4	9	16						

Орбіталь характеризується сукупністю трьох квантових чисел: головного n , побічного l та магнітного m_l .

Електронні конфігурації. Атомні орбіталі можуть бути вакантними або заповненими електронами. На будь-якій орбіталі електрон можна повністю описати набором чотирьох квантових чисел:

- 1) головним квантовим числом орбіталі n ;
- 2) побічним квантовим числом l ;
- 3) магнітним квантовим числом m_l ;
- 4) спіновим квантовим числом електрона, або спіном m_s .

Спін електрона характеризує його обертання навколо своєї осі, тобто власний магнітний момент електрона. Тому спін може мати лише два значення $+1/2$ і $-1/2$. Графічне позначення значень спіну: \uparrow або \downarrow .

Будову електронних оболонок атомів відображають за допомогою електронних формул, або електронних конфігурацій.

Електронні конфігурації атомів — це умовне зображення розподілу електронів по орбіталах на енергетичних рівнях і підрівнях. Так, $1s^2$ — електронна конфігурація атома водню, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ — атома натрію.

Велика цифра вказує номер енергетичного рівня (головне квантове число n). Літери s , p , d означають форму орбіталі, або енергетичний підрівень. Маленька цифра над літерою праворуч показує число електронів на цьому підрівні. Конфігурація $1s^2$ свідчить, що електронна оболонка атома водню в основному (незбудженому) стані (стан з мінімальною енергією) складається з одного електрона на s -підрівні першого енергетичного рівня. Конфігурація $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ показує, що електронна оболонка атома натрію містить два електрони на s -підрівні першого енергетичного рівня, два електрони на s -підрівні та шість електронів на p -підрівні другого енергетичного рівня, тобто вісім електронів на другому рівні та один на s -підрівні останнього третього енергетичного рівня.

За електронною конфігурацією атома можна визначити:

- 1) число електронів, які містяться в електронній оболонці (за сумою верхніх індексів);
- 2) заряд ядра атома — порядковий номер (тобто який це елемент — число електронів у нейтральному атомі дорівнює порядковому номеру);
- 3) номер періоду періодичної системи, в якому знаходиться елемент (за числом енергетичних рівнів у електронній оболонці);
- 4) у якій групі та підгрупі періодичної системи міститься цей елемент (за будовою останнього та передостаннього енергетичних рівнів);
- 5) можливі ступені окислення елемента.

Електронна конфігурація конкретного атома має відображати дійсну будову його електронної оболонки. Для складання електронних конфігурацій слід використовувати три правила, за якими згідно з сучасною теорією будови атома утворюються електронні оболонки атомів.

Перше правило — принцип Паулі (принцип виключення, заборона Паулі). Воно формулюється так. *У атомі не може бути двох електронів з однаковими значеннями всіх чотирьох квантових чисел, тобто*

на одній орбіталі знаходяться не більше двох електронів, які мають протилежні (антипаралельні) спіни.

Орбіталь з двома електронами, спіни яких є антипаралельними (квантова комірка), схематично зображуються таким чином:



За принципом Паулі можна розрахувати максимальне число електронів на орбіталі, підрівні, рівні. Оскільки на одній орбіталі найбільше число електронів дорівнює двом, максимальне число електронів становитиме: на s -підрівні — два; на трьох p -орбіталах p -підрівня — шість; на п'ятих d -орбіталах d -підрівня — десять; на сімох f -орбіталах f -підрівня — 14 тощо. Максимальне можливе число електронів (N) на енергетичному рівні визначається формулою $N = 2n^2$, де n — номер рівня, максимальне число орбіталей — формулою n^2 .

Друге правило — найменшого запасу енергії (правило Клечковського). Воно формулюється так. Електрони заповнюють енергетичні підрівні за зростанням їх енергії, яка характеризується сумою $n + l$. При цьому, якщо сума $n + l$ кількох різних підрівнів однакова, рівні заповнюються за збільшенням значень n . Зроблено розрахунок суми $n + l$ усіх 28 підрівнів перших семи енергетичних рівнів (табл. 14). Якщо записати ці числа за їх зростанням, одержимо послідовність підвищення енергії підрівнів, тобто заповнення їх електронами:

$n + l$	1	2	3	3	4	4	5	5	5	6	6	6	7	7	7	7	8	8
n	1	2	2	3	3	4	3	4	5	4	5	6	4	5	6	7	5	6

Послідовність заповнення підрівнів 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p 5s 4d 5p 6s 4f 5d 6p 7s 5f 6d

Як бачимо, суму $n + l = 1$ має тільки 1s-підрівень, тобто його енергія найменша і він заповнюється першим. Оскільки на s -підрівні максимальне число електронів становить два, можливі електронні конфігурації $1s^1$ і $1s^2$. Ці конфігурації реалізуються відповідно в атомах водню та гелію. Телер перший енергетичний рівень завершено.

Суму $n + l = 2$ має лише 2s-підрівень. Він заповнюється електронами після 1s-підрівня. Можливі такі електронні конфігурації: $1s^2 2s^1$ і $1s^2 2s^2$. Вони реалізуються в атомах літію та берилію. Суму $n + l = 3$ мають два підрівні — 2p і 3s, але оскільки $n = 2 < n = 3$, після 2s-підрівня заповнюється 2p-підрівень, а після нього 3s-підрівень. На 2p-підрівні містяться три p -орбіталі, кожна з них заповнюється двома електронами.

Відповідні електронні конфігурації реалізуються у шести елементів: В — $1s^2 2s^2 2p^1$; С — $1s^2 2s^2 2p^2$; N — $1s^2 2s^2 2p^3$; О — $1s^2 2s^2 2p^4$; F — $1s^2 2s^2 2p^5$; Ne — $1s^2 2s^2 2p^6$. У неона завершується другий енергетичний рівень. Після нього двома електронами послідовно заповнюється 3s-підрівень. Відповідні електронні конфігурації реалізуються у натрію

та магнію: Na : [Ne] 3s¹ і Mg : [Ne] 3s². Символ [Ne] замінює повну конфігурацію неона: 1s²2s²2p⁶. Суму $n + l = 4$ мають два підрівні — 3p і 4s. Оскільки $n = 3 < n = 4$, після 3s-підрівня заповнюється 3p-підрівень шести елементів: Al : [Ne] 3s²3p¹; Si : [Ne] 3s²3p²; P : [Ne] 3s²3p³; S : [Ne] 3s²3p⁴; Cl : [Ne] 3s²3p⁵; Ar : [Ne] 3s²3p⁶.

Після заповнення 3p-підрівня атома аргону шістьма електронами у калію починає заповнюватися 4s-орбіталь, а не вакантні 3d-орбіталі. Це відбувається тому, що сума $n + l$ 4s-підрівня дорівнює чотирьом,

Таблиця 14. Сума $n + l$ енергетичних підрівнів

l	$n + l$	Енергетичний підрівень	l	$n + l$	Енергетичний підрівень
	$n = 1$				
0	1 + 0 = 1	1s	2	5 + 2 = 7	5d
	$n = 2$		3	5 + 3 = 8	5f
			4	5 + 4 = 9	5g
0	2 + 0 = 2	2s		$n = 6$	
1	2 + 1 = 3	2p	0	6 + 0 = 6	6s
	$n = 3$		1	6 + 1 = 7	6p
0	3 + 0 = 3	3s	2	6 + 2 = 8	6d
1	3 + 1 = 4	3p	3	6 + 3 = 9	6f
2	3 + 2 = 5	3d	4	6 + 4 = 10	6g
	$n = 4$		5	6 + 5 = 11	6h
0	4 + 0 = 4	4s		$n = 7$	
1	4 + 1 = 5	4p	0	7 + 0 = 7	7s
2	4 + 2 = 6	4d	1	7 + 1 = 8	7p
3	4 + 3 = 7	4f	2	7 + 2 = 9	7d
	$n = 5$		3	7 + 3 = 10	7f
0	5 + 0 = 5	5s	4	7 + 4 = 11	7g
1	5 + 1 = 6	5p	5	7 + 5 = 12	7h
			6	7 + 6 = 13	7i

а сума $n + l$ 3d-підрівня — п'яти. Відповідні електронні конфігурації реалізуються у калію та кальцію — K : [Ar] 4s¹ і Ca : [Ar] 4s². Після заповнення 4s-орбіталі електрони послідовно займають 3d-, 4p- і 5s-орбіталі, які мають однакову суму $n + l = 5$, але різні n : [$n = 3$ (у 3d)] < [$n = 4$ (у 4p)] < [$n = 5$ (у 5s)]. Потім десятьма електронами заповнюються п'ять 3d-орбіталей у десяти елементів: від Sc : [Ar] 4s²3d¹; Ti : [Ar] 4s²3d² і т. д. до Zn : [Ar] 4s²3d¹⁰ (табл. 15).

Третє правило — правило Гунда (або Хунда), найбільшого сумарного спінового числа. Воно формулюється так. Сумарне спінове число електронів не повністю заповненого підрівня має бути максимальним. Звідси випливають такі висновки:

а) під час заповнення підрівня електрони посідають різні орбіталі доти, доки це можливо;

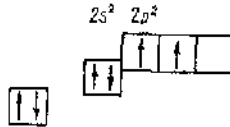
б) спіни саодиноких електронів, що знаходяться на різних орбіталах, паралельні.

Таблиця 15. Електронні конфігурації атомів згідно з правилом $n+l, n$

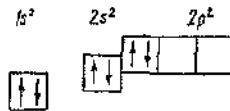
Період	$n+l$	Енергетичний підрівень, який заповнюється	Число електронів у підрівні															
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
1	1	1s	H	He														
2	2	2s	Li	Be														
	3	2p	B	C	N	O	F	Ne										
3	3	3s	Na	Mg														
	4	3p	Al	Si	P	S	Cl	Ar										
4	4	4s	K	Ca														
	5	3d	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe										
	5	4p	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	Zn									
5	5	5s	Rb	Sr														
	6	4d	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru										
	6	5p	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	Cd									
6	6	6s	Cs	Ba														
	7	4f	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu										
	7	5d	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Dy									
	7	6p	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	Hg									
7	7	7s	Fr	Ra														
	8	5f	Th	Pa	U	Np	Pu	Am										
	8	6d	Ac	Ku	Ns	106	107	108	Bk									
	8	7p	113	114	115	116	117	118	Cf									

Це правило не суперечить принципу Паулі: будь-які два електрони, що розташовані на одній орбіталі, згідно з принципом Паулі мають протилежні спіни. Тому у разі заповнення кількох орбіталей одного підрівня (трьох p -орбіталей, п'яти d -орбіталей або семи f -орбіталей) електрони намагаються посісти різні за орієнтацією в просторі орбіталі, щоб зменшити взаємне відштовхування.

Так, під час заповнення двома електронами $2p$ -підрівня атома вуглецю (С) $1s^2 2s^2 2p^2$ можливі два варіанти:



(сумарний спін двох неспарених електронів $2p$ -підрівня дорівнює одиниці: $+\frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$);



(сумарний спін двох спарених електронів $2p$ -підрівня дорівнює нулю: $+\frac{1}{2} - \frac{1}{2} = 0$).

Оскільки сумарний спін двох електронів p -підрівня за першим варіантом більший ($1 > 0$), $2p$ -орбіталі в атомі вуглецю заповнюються саме за ним. Цю конфігурацію можна записати так: С: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1$. Згідно з цим правилом оболонка атома азоту схематично зображується таким чином:



Цю конфігурацію можна записати ще у такій формі: $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$.

4. ПЕРІОДИЧНА СИСТЕМА ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ Д. МЕНДЕЛЄЄВА ТА ЕЛЕКТРОННА ТЕОРІЯ БУДОВИ АТОМІВ

Аналізуючи електронні конфігурації атомів, можна логічним шляхом одержати ті ж періодичні залежності, які Д. Менделєєв встановив, вивчаючи хімічні властивості елементів. Виявляється, будова періодичної системи пояснюється електронною теорією будови атомів.

1. У одному періоді містяться елементи, атоми яких у основному стані мають однакове число енергетичних рівнів. Так, атоми елементів першого періоду (H і He) мають один енергетичний рівень, другого періоду (Li, Be, B, C, N, O, F, Ne) — два, сьомого періоду (від Fg до останнього нещодавно одержаного з $Z = 110$) — сім енергетичних рівнів тощо.

2. Число елементів у кожному періоді визначається максимально можливим сумарним числом електронів на енергетичних підрівнях, які заповнюються електронами в цьому періоді (див. табл. 15). Так, у елементів першого періоду заповнюється перший рівень. Найбільше число електронів цього рівня становить два — перший період містить два елементи (H і He).

У елементів другого періоду заповнюються $2s$ - і $2p$ -підрівні. Сумарне максимально можливе число електронів цих підрівнів становить вісім ($2 + 6 = 8$) — другий період має вісім елементів (від Li до Ne включно).

У елементів третього періоду заповнюються $3s$ - і $3p$ -підрівні, найбільше сумарне число електронів цих підрівнів дорівнює восьми ($2 + 6 = 8$) — третій період містить вісім елементів (від Na до Ar включно).

У елементів четвертого періоду заповнюються $4s$ -, $4p$ - та $3d$ -підрівні, сумарне максимально можливе число електронів цих підрівнів становить 18 ($2 + 6 + 10 = 18$) — четвертий період нараховує вісімнадцять елементів (від K до Kr включно).

У елементів шостого періоду електронами заповнюються $6s$ -, $6p$ -, $4f$ - та $5d$ -підрівні. Сумарне максимально можливе число електронів цих підрівнів дорівнює 32 ($2 + 6 + 14 + 10 = 32$) — шостий період містить тридцять два елементи (від Cs до Rn включно) тощо.

3. У одній підгрупі містяться елементи, які мають не тільки подібні хімічні властивості, а й однакову будову зовнішніх енергетичних рівнів. За будовою зовнішніх енергетичних рівнів розрізняють s -, p -, d -, f -елементи.

4. s -Елементи мають конфігурацію $[] ns^1$ або $[] ns^2$, де знак $[]$ означає електронну конфігурацію попереднього інертного елемента. В кожному періоді містяться по два s -елементи, якими він починається. s^1 -Елементи — це елементи головної підгрупи першої групи (H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr). У вільному стані вони є металами (крім водню).

До s^2 -елементів належать елементи головної підгрупи другої групи (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra). У вільному стані — це метали.

5. p -Елементи мають конфігурацію зовнішнього енергетичного рівня ns^2np^x , де $1 \leq x \leq 6$, тобто в них заповнюються електронами p -орбіталі зовнішнього рівня. Максимальне число електронів трьох p -орбіталей дорівнює шести. У кожному періоді, крім першого, містяться по шість p -елементів. Це елементи головних підгруп третьої — восьмої підгруп: ns^2np^1 — Al, Ga, In, Tl; ns^2np^2 — C, Si, Ge, Sn, Pb;

ns^2np^3 — N, P, As, Sb, Bi; ns^2np^4 — O, S, Se, Te, Po; ns^2np^5 — F, Cl, Br, I, At; ns^2np^6 — Ne, Ar, Xe, Rn. Вони мають проміжні властивості між металічними та неметалічними або неметалічні властивості.

6. d -Елементи мають конфігурацію $[1]ns^2(n-1)d^x$, де $1 \leq x \leq 10$, тобто в них заповнюються електронами d -орбітали передостаннього рівня. Максимальне число електронів п'яти d -орбіталей становить десять. У четвертому — шостому періодах після двох s -елементів знаходиться по десять d -елементів ($Z = 21-30$, $Z = 39-49$, $Z = 57$, $72-80$), у сьомому незакінченому періоді — елементи з $Z = 89$, $104-110$. Усі вони належать до побічних підгруп і у вільному стані є металами. Ці елементи називають перехідними.

7. f -Елементи — це елементи, в атомах яких заповнюються орбітали $4f$ - або $5f$ -підрівня. Оскільки максимальне число електронів семи f -орбіталей дорівнює 14, у шостому та сьомому періодах міститься по 14 f -елементів: лантанойди — $4f$ -елементи з $Z = 58-71$ та актиноїди — $5f$ -елементи з $Z = 90-103$. f -Елементи знаходяться в побічній підгрупі третьої групи. Їх, як і d -елементи, називають перехідними. Всі вони у вільному стані є металами.

8. Число електронів на зовнішньому енергетичному рівні атомів елементів головних підгруп (крім He) дорівнює номеру групи, в якій містяться елементи.

До елементів головних підгруп належать s - і p -елементи. Загальне число електронів на s - і p -підрівні дорівнює восьми. В періодичній системі вісім груп.

Таким чином, електронна теорія будови атома пояснила структуру періодичної системи елементів — число груп, підгруп, періодів, елементів у групах і періодах. Завдяки їй було з'ясовано положення в періодичній системі калію, аргону, кобальту, нікелю, телуру, йоду та ін. Отже, ця теорія підтверджує, що періодична система елементів Д. Менделєєва відображає об'єктивні зв'язки, які існують у природі.

5.5. ЗАЛЕЖНІСТЬ ВЛАСТИВОСТЕЙ ЕЛЕМЕНТІВ ВІД БУДОВИ ЇХ АТОМІВ

Сучасна електронна теорія будови атома пояснила залежність властивостей елемента від будови його атома та положення в періодичній системі.

Вплив будови зовнішнього енергетичного рівня на хімічні властивості елементів. *Енергетичні рівні та підрівні, орбітали яких заповнені максимально, називаються завершеними.* Вони — найбільш стабільні. Стабільними є також напівзаповнені підрівні p^3 і d^5 . Тому деякі елементи мають аномальні конфігурації (Cr, Mo, Pd). Зовнішній енергетичний рівень з електронною конфігурацією s^2p^6 — завершений. Перший енергетичний рівень є завершеним за конфігурації $1s^2$.

Атоми інертних елементів (He, Ne, Ar, Kr, Xe) мають завершені

зовнішні енергетичні рівні і тому не вступають у хімічні реакції (за винятком ксенону).

У атомів усіх інших хімічних елементів зовнішні енергетичні рівні незавершені. Атоми металів, вступаючи в хімічну реакцію, втрачають електрони зовнішніх енергетичних підрівнів, які слабо зв'язані з ядром. Здатність елемента віддавати електрони можна вважати мірою металічності. Для порівняння металічних властивостей елементів використовують спеціальну величину — енергію іонізації.

Енергія іонізації — це кількість енергії, необхідної для відриву від атома найбільш слабо зв'язаного з ним електрона. Позначення: E_I .

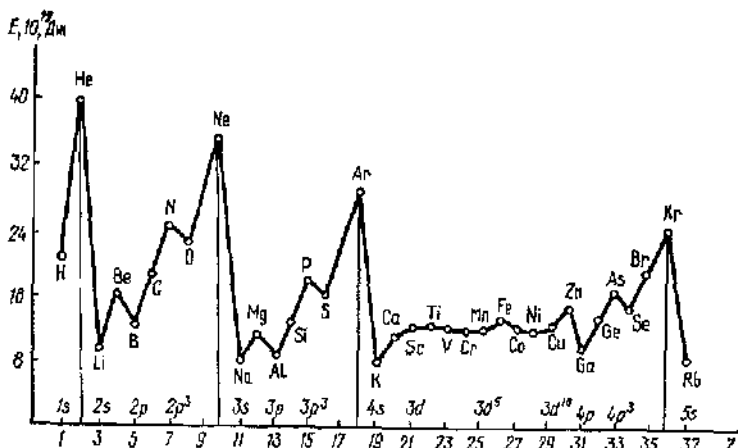


Рис. 2. Залежність енергії іонізації атома від порядкового номера елемента

Цю величину вимірюють у електрон-вольтах на атом (еВ/атом) або в СІ в кілоджоулях на моль (кДж/моль), $1 \text{ еВ/атом} = 96,5 \text{ кДж/моль}$. Енергія іонізації атомів виявляє періодичну залежність від порядкового номера елемента (рис. 2).

Атоми неметалів у зовнішньому енергетичному рівні мають чотири й більше електронів, які міцно зв'язані з ядром. Атоми неметалів, вступаючи в хімічну реакцію, як правило, приєднують електрони.

Для порівняння неметалічних властивостей використовують спеціальну величину — спорідненість до електрона. *Спорідненість до електрона* — це кількість енергії, яка виділяється або поглинається під час приєднання одного електрона до нейтрального атома. Позначення: E_C . Спорідненість до електрона теж вимірюють у електрон-вольтах на атом (еВ/атом) або в кілоджоулях на моль (кДж/моль). Найбільше значення спорідненості до електрона мають елементи головної підгрупи сьомої групи (F, Cl, Br, I) — типові неметали.

Зміни в межах одного періоду. Розглянемо, як змінюється будова атомів і хімічні властивості елементів у межах одного періоду, на-

приклад третього (табл. 16). Атом кожного елемента цього періоду має три енергетичні рівні. Будова двох перших — однакова в усіх елементах цього періоду, а третього, зовнішнього, — різна. Радіуси атомів також різняться. Зі збільшенням заряду ядер атомів елементів одного періоду зменшується радіус атома і зростає число зовнішніх елементів. Притягання зовнішніх електронів до ядра посилюється, енергія іонізації та спорідненість до електрона збільшуються. Відхилення від цієї тенденції у магнію, фосфору та аргону пояснюється

Таблиця 16. Властивості атомів елементів третього періоду

Хімічний елемент	Група	Заряд ядра, одиниць елементарного електричного заряду	Електронна конфігурація, [Ne]...	Атомний радіус, нм	Енергія іонізації, еВ	Спорідненість до електрона, еВ
Na	I	+11	3s ¹	0,17	5,14	0,3
Mg	II	+12	3s ²	0,13	7,64	-0,2
Al	III	+13	3s ² 3p ¹	0,13	5,98	0,2
Si	IV	+14	3s ² 3p ²	0,11	8,15	1,8
P	V	+15	3s ² 3p ³	0,09	10,49	0,8
S	VI	+16	3s ² 3p ⁴	0,08	10,36	2,1
Cl	VII	+17	3p ² 3p ⁵	0,07	13,01	3,6
Ar	VIII	+18	3s ² 3p ⁶	0,07	15,75	-0,4

підвищеною стабільністю заповнених 3s-підрівня у магнію, 3p-підрівня в аргону та напівзаповненого 3p-підрівня у фосфору. Тому в ряду у кожного нового елемента поступово посилюються неметалічні властивості та послаблюються металічні.

Так, третій період починається типовим лужним металом — натрієм. За ним знаходиться другий типовий метал — магній, металічні властивості якого слабкіші, ніж у натрію. Наступний метал — алюміній у деяких сполуках виявляє неметалічні властивості. Елементи Si, P, S, Cl також мають неметалічні властивості, які посилюються від Si до Cl. Хлор — типовий неметал. Період закінчується інертним елементом — аргоном.

Такі зміни хімічних властивостей елементів спостерігаються в усіх періодах. У великих періодах металічні властивості послаблюються, а неметалічні посилюються повільніше, ніж у малих. Це пояснюється тим, що великі періоди містять *d*- або *f*-елементи (перехідні).

Таким чином, хімічні властивості елементів змінюються періодично зі зміною їх порядкового номера та будови електронної оболонки.

Зміни в межах однієї групи. Розглянемо, як змінюються будова атома і хімічні властивості елементів головних підгруп на прикладі IA групи (табл. 17).

Елементи однієї підгрупи мають однакову будову зовнішнього енергетичного рівня та подібні хімічні властивості. В атомів усіх елементів

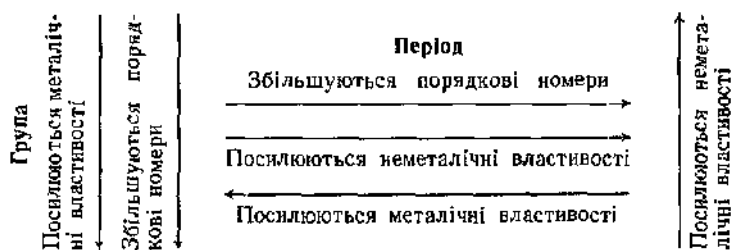
IA групи зовнішній енергетичний рівень містить один електрон на s -підрівні. Але радіус атома і число енергетичних рівнів зростає зі збільшенням порядкового номера елемента (заряду ядра). При цьому притягання зовнішніх електронів до ядра послаблюється, енергія іонізації зменшується. Тому в головних підгрупах зі збільшенням порядкового номера елементів (тобто зверху до низу) їх металічні властивості посилюються, а неметалічні послаблюються.

Таблиця 17. Характеристики лужних металів

Елемент	Хімічний знак	Порядковий номер	Відносна атомна маса	Електронна конфігурація	Температура плавлення, $^{\circ}\text{C}$	Густина, $\text{кг}/\text{м}^3$	Атомний радіус, нм	Енергія іонізації, eV	Електроотрицатність	Стандартний потенціал
Літій	Li	3	6,940	[He] $2s^1$	180,5	530	0,155	5,39	1,0	-2,04
Натрій	Na	11	22,991	[Ne] $3s^1$	97,8	970	0,189	5,14	0,9	-2,71
Калій	K	19	39,100	[Ar] $4s^1$	63,7	860	0,236	4,34	0,8	-2,92
Рубідій	Rb	37	85,48	[Kr] $5s^1$	38,9	1530	0,248	4,18	0,8	-2,90
Цезій	Cs	55	132,91	[Xe] $6s^1$	28,7	1870	0,262	3,89	0,7	-3,01
Францій	Fr	87	223 *	[Rn] $7s^1$	8,0	2480	0,37	3,83	0,8	-

* 223 — масове число найбільш стійкого ізотопа елемента.

Зміну властивостей елементів у періодах і групах схематично можна зобразити таким чином:



Звідси випливає, що найсильніше металічні властивості виявлені в цезію, а неметалічні — у фтору. Поділ елементів на метали та неметали відносний. Як відомо, існують елементи, сполуки яких мають амфотерні властивості.

Висновок: число електронів зовнішнього енергетичного рівня атомів змінюється періодично із зростанням зарядів ядер атомів (повторюється через період). Тому властивості хімічних елементів змінюються періодично (повторюються через період).

6 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК І БУДОВА РЕЧОВИНИ

6.1. ТИПИ ЗВ'ЯЗКІВ

І електронна теорія будови атомів пояснила, як атоми з'єднуються в молекули, тобто природу та механізм утворення хімічного зв'язку.

Визначення. Хімічний зв'язок — це взаємодія двох або кількох атомів, у результаті якої утворюється хімічно стійка дво- або багатоматомна система (наприклад, молекула чи кристал).

Отже, під час формування кристалів або молекул утворюються хімічні зв'язки, а в процесі розпаду кристалів або молекул вони руйнуються. Утворення хімічного зв'язку супроводжується зменшенням повної енергії системи.

В основі теорії хімічного зв'язку лежать уявлення про електронну взаємодію. Найбільш стійкими угрупованнями електронів є завершені зовнішні електронні шари атомів інертних елементів (двоелектронний у гелію і восьмиелектронні у решти інертних елементів). Незавершені зовнішні електронні шари всіх інших елементів є нестійкими угрупованнями електронів. Під час з'єднання атомів з незавершеними зовнішніми електронними шарами перебудовуються їх електронні оболонки — неспарені електрони різних атомів утворюють електронні пари, які є спільними для двох чи більшої кількості атомів або зміщуються до одного атома. Відомі такі типи хімічного зв'язку: *ковалентний, іонний, водневий, металічний.*

6.2. КОВАЛЕНТНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Визначення. Зв'язок атомів за допомогою спільних електронних пар називається ковалентним.

Механізм утворення. Розглянемо утворення молекули водню із атомів. Електронна конфігурація атома водню — $1s^1$, тобто у зовнішньому енергетичному рівні знаходиться один неспарений електрон. Під

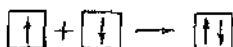


Рис. 3. Перекривання:

а — s-орбіталей; б — s і p-орбіталей; в — p-орбіталей

час утворення молекули водню з двох атомів, що містять неспарені електрони з антипаралельними спінами, перекриваються s-орбіталі та формується спільна електронна пара (рис. 3). Схематично це можна зобразити за допомогою електронних формул: $\text{H} \cdot + \cdot \text{H} \rightarrow \text{H} \cdot \cdot \text{H}$ або

книжкових комірок:



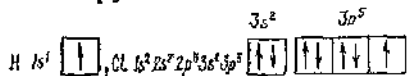
Спільна електронна пара належить обом атомам, кожний атом одержує стійку двоелектронну оболонку. Найбільшою електронною густиною спільної електронної хмари є між ядрами атомів. Молекула водню утворюється за рахунок взаємодії спільної електронної пари з ядрами обох атомів.

У молекулах фтору F_2 , хлору Cl_2 , кисню O_2 , азоту N_2 зв'язок між атомами ковалентний. Він утворюється в молекулах фтору та хлору за допомогою однієї спільної пари електронів (див. рис. 3), у молекулі азоту — за допомогою трьох спільних електронних пар. Схематично це можна зобразити так:



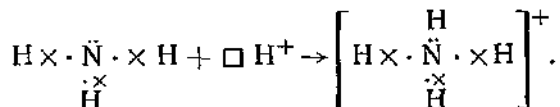
У всіх цих випадках кожний атом формує завершений стійкий зовнішній восьмиелектронний рівень.

Розглянемо утворення молекули хлороводню. Електронні конфігурації атомів водню та хлору



свідчать, що їх зовнішні енергетичні рівні містять по одному неспареному електрону. У разі наближення орбіталі цих електронів перекриваються, утворюючи спільну електронну пару (див. рис. 3).

Ковалентний зв'язок може виникати між двома атомами, один з яких має пару електронів, а другий — вакантну (вільну) орбіталь. Під час взаємодії аміаку NH_3 з хлороводнем HCl пара електронів $2s$ -підрівня атома азоту, що не бере участі в утворенні зв'язків у молекулі аміаку (неподілена електронна пара), стає спільною для водню (з хлороводню) та азоту і утворюється іон амонію NH_4^+ :



Такий механізм утворення ковалентного зв'язку називається *донорно-акцепторним*. У нашому прикладі донором електронної пари є атом азоту, а акцептором — іон водню (він має вільну орбіталь).

Донорно-акцепторний механізм утворення ковалентного зв'язку спостерігається в комплексних сполуках, тобто сполуках, до складу яких входять комплексні іони $[Ag(NH_3)_2] OH$, $K_4Fe(CN)_6$ тощо.

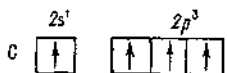
Валентні електрони. Електрони, які беруть участь в утворенні хімічних зв'язків, називаються валентними.

У елементів головних підгруп валентні електрони містяться на s - і p -орбіталах вищого енергетичного рівня. У елементів побічних підгруп валентні електрони знаходяться на s -орбіталі зовнішнього рівня та на d -орбіталах передостаннього рівня (у d -елементів) або на f -орбіталах третього від кінця рівня (в лантановідів і актиноідів).

Валентними можуть бути не тільки неспарені, але й спарені електрони. Так, атом вуглецю в незбудженому стані має на зовнішньому енергетичному рівні пару електронів на $2s$ -орбіталі, два неспарені електрони на $2p$ -підрівні та вакантну p -орбіталь:



У процесі поглинання енергії (420 кДж/моль) пара електронів розпаровується, один електрон з $2s$ -орбіталі переходить на вакантну $2p$ -орбіталь:



Такий збуджений атом вуглецю має чотири неспарені електрони і може утворювати чотири ковалентні зв'язки. В атомі азоту, електронна конфігурація якого $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$, валентними є п'ять електронів зовнішнього енергетичного рівня: три неспарені на $2p$ -підрівні та пара електронів на $2s$ -підрівні. За допомогою цієї пари електронів під час приєднання протона H^+ до аміаку NH_3 утворюється амоній-іон NH_4^+ .

Гібридизація. Незважаючи на те, що в утворенні ковалентних зв'язків беруть участь електрони різних орбіталей (s -, p - і d -орбіталі мають різноманітну форму та орієнтацію в просторі), в багатьох сполуках ці зв'язки виявляються рівноцінними. Так, експериментально встановлено, що в метані CH_4 , тетрахлорметані CCl_4 , амоній-іоні NH_4^+ центральні атоми вуглецю або азоту зв'язані з атомами водню або хлору чотирма рівноцінними зв'язками, кути між якими становлять $109,5^\circ$ (або $109^\circ 28'$), тобто зв'язки спрямовані до вершин тетраедра.

Для пояснення цього явища американський вчений Л. Полінг запровадив у 1931 р. поняття «гібридизація». Він назвав гібридизацією процес змішування та вирівнювання орбіталей за формою та енергією. Оскільки під час утворення чотирьох зв'язків у CH_4 , CCl_4 , NH_4^+ вихідними є одна s - і три p -орбіталі атома вуглецю або азоту, така гібридизація має назву sp^3 (вимова — ес пе три). Залежно від виду (s , p , d) і кількості орбіталей, які беруть участь у гібридизації, розрізняють

такі її типи: sp^3 , sp^2 , sp , dsp^2 , d^2sp^2 тощо. У результаті гібридизації утворюються однакові за формою та енергією гібридні орбіталі, число яких дорівнює числу атомних орбіталей, що зазнали гібридизації (табл. 18).

Слід зазначити, що в гібридизації не беруть участі орбіталі, що утворюють π -зв'язки.

Таблиця 18. Типи гібридизації орбіталей

Формула речовини або іона	Центральний атом			Число s - і p -орбіталей, що беруть участь в гібридизації		Число гібридних орбіталей	Кут між зв'язками, °
	Символ	Тип гібридизації його орбіталей	Вимова	s	p		
CH_4	C	sp^3	Ес пе три	Одна	Три	Чотири	109,5
CCl_4	C	»	Те ж саме	»	»	»	109,5
NH_4^+	N	»	»	»	»	»	109,5
NH_3	N	»	»	»	»	»	107,5
H_2O	O	»	»	»	»	»	104,5
C_2H_4	C	sp^2	Ес пе два	»	Дві	Три	120,0
BCl_3	B	»	Те ж саме	»	»	»	120,0
C_2H_2	C	sp	Ес пе	»	Одна	Дві	180,0
$BeCl_2$	Be	»	»	»	»	»	180,0

Характеристики ковалентного зв'язку. Ковалентний зв'язок характеризується кратністю, насиченістю, напрямленістю у просторі, довжиною, енергією, полярністю.

К р а т н і с т ь. Ця характеристика визначається числом спільних електронних пар, які зв'язують атоми. Ковалентний зв'язок може бути простим (одинарним), подвійним і потрійним.

Зв'язок між двома атомами за допомогою однієї спільної електронної пари називається простим, двох електронних пар — подвійним, трьох електронних пар — потрійним.

Так, у молекулі водню H_2 атоми зв'язані простим зв'язком ($H-H$), у молекулі азоту N_2 — потрійним ($N\equiv N$). В етані C_2H_6 між атомами вуглецю існує простий зв'язок ($C-C$), у етилені C_2H_4 — подвійний ($C=C$), а в ацетилені C_2H_2 — потрійний ($C\equiv C$).

Кратність зв'язку обумовлена утворенням σ - і π -зв'язків.

σ -З в'язок. Вимова: сігма-зв'язок. Якщо орбіталі перекриваються по лінії, що сполучає центри двох атомів, тобто по осі зв'язку, такий ковалентний зв'язок називається σ -зв'язком. Простий зв'язок — це завжди σ -зв'язок. Так, у молекулах H_2O , H_2 , CH_4 , NH_3 , C_2H_6 атоми зв'язані σ -зв'язком. В утворенні σ -зв'язків можуть брати участь s -, p -, d -орбіталі, гібридні sp^3 -, sp^2 -, sp -орбіталі тощо (табл. 19).

π -З в'язок. Вимова: пі-зв'язок. Внаслідок перекривання p -орбіталей, розташованих перпендикулярно до осі σ -зв'язку, утворюють-

ся дві області перекривання по обидва боки осі зв'язку, паралельно до неї (рис. 4). Такий ковалентний зв'язок називається π -зв'язком. У разі утворення π -зв'язку орбіталі перекриваються менше, ніж у разі утворення σ -зв'язку. Тому π -зв'язок, як правило, слабкіший за σ -зв'язок. Орбіталі, які утворюють π -зв'язок, в гібридизації участі не беруть. Подвійний зв'язок складається з одного σ - і одного π -зв'язку, потрійний — з одного σ - і двох π -зв'язків. Так, у молекулах азоту та ацетилену атоми азоту або атоми вуглецю з'єднані одним σ -зв'язком і двома π -зв'язками (рис. 5).

Таблиця 19. Утворення σ -зв'язку з різних орбіталей

формула речовини	Атоми, між якими утворюється σ -зв'язок	Орбіталі, що утворюють зв'язок
H_2	H—H	$s-s$
HCl	H—Cl	$s-p$
Cl_2	Cl—Cl	$p-p$
CH_4	C—H	sp^3-s
CCl_4	C—Cl	sp^3-p
C_2H_6	C—C	sp^3-sp^3
C_2H_4	C—H	sp^2-s
C_2H_2	C—H	$sp-s$

Насиченість. Атом кожного елемента утворює з іншими атомами певне, обмежене число ковалентних зв'язків, яке обумовлене числом орбіталей, що беруть участь у виникненні цих зв'язків. Так, атоми елементів другого періоду, що мають на зовнішньому енергетичному рівні чотири орбіталі (одну s - і три p -), утворюють зв'язки, число яких не перевищує чотирьох. Атоми

елементів інших періодів з більшим числом орбіталей на зовнішньому рівні можуть формувати більше зв'язків.

Атом азоту та атом фосфору, незважаючи на однакові електронні конфігурації зовнішнього енергетичного рівня (s^2p^3), тобто однакове число (п'ять) валентних електронів, утворюють у сполуках різне максимальне число зв'язків: азот — чотири, фосфор — п'ять. Це пояс-

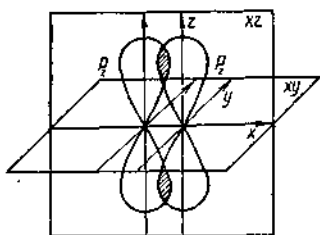


Рис. 4. π -Зв'язок

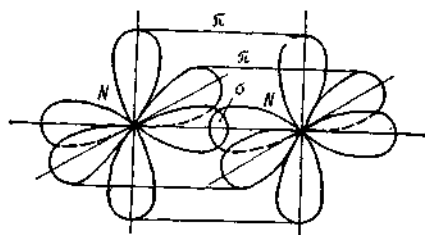


Рис. 5. σ - і π -Зв'язки в молекулі азоту

нюється тим, що на зовнішньому енергетичному рівні атома фосфору є вільні d -орбіталі $3s^23p^33d^0$, на одну з яких може переходити розпарований електрон з $3s$ -орбіталі: $3s^13p^33d^1$.

У атомі азоту на зовнішньому (другому) енергетичному рівні немає вакантних орбіталей, на які міг би перейти електрон з $2s$ -орбіталі. Тому атом азоту може утворювати не більше чотирьох зв'язків і один

з них — за донорно-акцепторним механізмом за допомогою неподіленої пари електронів s -орбіталі.

Слід зауважити, що всі чотири зв'язки атома азоту в амоній-іоні NH_4^+ виявляються рівноцінними, що пояснюють явищем sp^3 -гібридизації. В інших сполуках (наприклад, у нітрат-іоні NO_3^-) відбувається sp^2 -гібридизація.

Напрявленість у просторі. Атомні орбіталі (крім s -орбіталей) орієнтовані у просторі, між ними утворюються певні кути. Так, три p -орбіталі будь-якого атома орієнтовані в просторі по x , y , z -осях координат, кути між ними дорівнюють 90° (див. рис. 1). Чотири sp^3 -гібридні орбіталі атома в збудженому стані спрямовані до вершин тетраедра, кути між ними дорівнюють $109,5^\circ$ або $109^\circ 28'$. Три sp^2 -гібридні орбіталі атома розташовані в одній площині під кутом 120° одна до одної. Дві sp -орбіталі знаходяться на одній прямій під кутом 180° одна до одної.

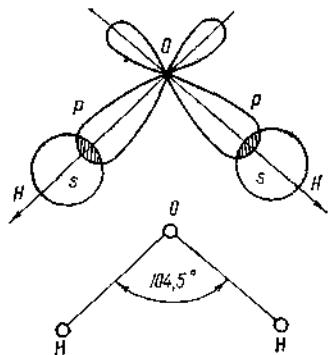


Рис. 6. Будова молекули води

Під час утворення хімічних зв'язків гібридні орбіталі стабілізуються. σ -Зв'язки, які є результатом перекривання атомних орбіталей, теж мають певну спрявленість у просторі і між ними утворюються кути, що називаються валентними. Розміри валентних кутів залежать від типу гібридизації (якщо вона є), розмірів атомів, що сполучають-

Таблиця 20. Характеристики молекул та іонів

Геометрична будова	Геометрична фігура	Молекули, іони	Гібридизація орбіталей центрального атома	Валентні кути, $^\circ$
Лінійна	—	CO_2 , C_2H_2 , BeCl_2	sp	$\angle \text{OCO} = \angle \text{HCC} = \angle \text{ClBeCl} = 180$
Кутово-площинна	Трикутник	H_2O	sp^3	$\angle \text{HOH} = 104,5$
		BCl_3 , NO_3^-	sp^2	$\angle \text{ClBCl} = \angle \text{ONO} = 120$
	Шестикутник	C_6H_6	sp^2	$\angle \text{CCC} = 120$
Просторова	Піраміда	NH_3	sp^3	$\angle \text{HNN} = 107,5$
	Тетраедр	CH_4 , CCl_4 , NH_4^+	sp^3	$\angle \text{HCH} = \angle \text{ClCCl} = \angle \text{HNN} = 109,5$
	Октаедр	CF_6	sp^3d^2	$\angle \text{FSF} = 90$

ся, та від деяких інших факторів (зокрема вповненості вихідних орбіталей електронами).

Зв'язки, в утворенні яких беруть участь sp^3 -гібридні орбіталі, знаходяться здебільшого під кутом $109,5^\circ$ (або близьким до нього), sp^2 -орбіталі — 120° , sp -орбіталі — 180° (див. табл. 18). Буває, що зв'язки, утворені за допомогою sp^3 -гібридних орбіталей, розташовані під кутами, які відрізняються від тетраедричних. Так, у молекулах води та аміаку, де, як вважається, відбувається sp^3 -гібридизація орбіталей центральних атомів кисню та азоту, валентні кути становлять $104,5^\circ$

Таблиця 21. Довжина та енергія зв'язків у молекулах речовин

Формула речовини	Атоми, між якими утворюється зв'язок	Довжина зв'язку, нм	Енергія зв'язку, кДж/моль
H_2	H—H	0,074	435
F_2	F—F	0,142	159
Cl_2	Cl—Cl	0,200	242
Br_2	Br—Br	0,229	192
I_2	I—I	0,267	150
HF	H—F	0,092	560
HCl	H—Cl	0,128	426
HBr	H—Br	0,141	364
HI	H—I	0,162	239
N_2H_4	N—N	0,140	164
N_2H_2	N=N	0,120	420
N_2	N≡N	0,109	545
C_2H_6	C—C	0,154	347
C_2H_4	C=C	0,134	606
C_2H_2	C≡C	0,120	831

ні — лінійну, кутово-площинну або просторову (табл. 20).

Довжина. Це відстань між ядрами атомів, які утворюють зв'язок. Довжину зв'язку вимірюють у нанометрах ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Зі збільшенням радіусів атомів, між якими виникає зв'язок, зростає його довжина. Підвищення кратності зв'язку зменшує його довжину (табл. 21).

Енергія. Це фізична величина, що визначається енергією, яку треба витратити, щоб розірвати зв'язок, або енергією, яка виділяється під час утворення зв'язку. Одиниці вимірювання: кілоджоуль на моль (кДж/моль). Енергія зв'язку характеризує його міцність. Чим більше енергія зв'язку, тим він міцніший. З підвищенням кратності зв'язку його міцність зростає, зі збільшенням міцності — довжина зменшується (див. табл. 21).

Полярність. Ця характеристика визначається асиметричним розподілом спільної електронної хмари щодо ядер обох атомів у напрямку осі зв'язку. Ковалентний зв'язок може бути полярним і неполярним.

і $107,5^\circ$ (рис. 6). Це пояснюється дією двох неподілених пар електронів, що розташовуються на двох гібридних sp^3 -орбіталах атома кисню у воді, та однієї неподіленої пари електронів, яка займає одну гібридну sp^3 -орбіталь атома азоту в аміаку.

Тип гібридизації орбіталей центрального атома та їх просторове розташування визначають геометричну будову молекул і складних іонів. Двоатомні молекули (F_2 , HCl, N_2 тощо) завжди мають лінійну будову, триатомні — лінійну (CO_2) або кутово-площинну, а саме — трикутну (H_2S , H_2O , SO_2 , $BeCl_2$ тощо), багатоатом-

Ковалентний зв'язок називається неполярним якщо спільні електронні пари розташовані симетрично щодо обох ядер, і полярним, коли розміщені несиметрично щодо цих ядер. Так, у молекулах простих речовин (водень H_2 , кисень O_2 , азот N_2 , галогени F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2) і таких складних, як SiH_4 , GeH_4 , атоми поєднані неполярним ковалентним зв'язком, а у молекулах інших складних речовин (хлороводень HCl , вода H_2O , аміак NH_3) — полярним ковалентним. неполярні зв'язки утворюються між однаковими атомами або атомами, близькими за електронегативністю. Полярні зв'язки поєднують атоми, що відрізняються за електронегативністю.

6.3. ЕЛЕКТРОНЕГАТИВНІСТЬ

Визначення. Здатність атома хімічного елемента притягувати до себе спільні електронні пари називається електронегативністю. Позначення: EN .

Електронегативність елемента визначається сумою його енергій іонізації та спорідненості до електрона (табл. 22).

Чим більше електронегативність атома, тим сильніше він притягує спільну електронну пару. Під час утворення ковалентного зв'язку спільні електронні пари зміщуються в бік більш електронегативного

Таблиця 22. Відносні електронегативності елементів

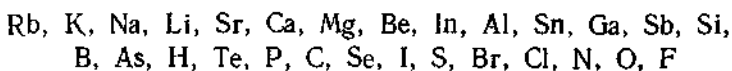
Період	Група						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
1	H	—	—	—	—	—	—
2	Li 0,98	Be 1,5	B 2,0	C 2,5	N 3,07	O 3,50	F 4,0
3	Na 0,93	Mg 1,2	Al 1,6	Si 1,9	P 2,2	S 2,6	Cl 3,0
4	K 0,91	Ca 1,04	Ga 1,8	Ge 2,0	As 2,1	Se 2,5	Br 2,8

атома — хлору в молекулі HCl , кисню в молекулі H_2O , азоту в молекулі NH_3 тощо. Внаслідок цього зв'язки поляризуються: на атомі з вищою електронегативністю (Cl, O, N) виникає від'ємний заряд ($-q$), а на атомі з нижчою (H) — позитивний ($+q$). Такі заряди атомів у молекулі називають ефектними. Експериментально встановлено, що в молекулі HCl $q(Cl) = -0,18$; $q(H) = +0,18$.

Електронегативність елемента та періодичний закон. Електронегативність підлягає періодичному закону. У періоді електронегативність елементів зростає із збільшенням порядкового номера елемента, тобто

ліній направо. На початку періоду містяться елементи, електронегативність яких низька (метали), а в кінці — найбільш електронегативні (неметали). В групі електронегативність елементів зменшується із зростанням порядкового номера, тобто згори донизу. Найбільш електронегативним у періодичній системі є фтор. Інертні елементи електронегативності не мають.

За зростанням електронегативності хімічні елементи можна розташувати в такій послідовності:



Межі застосовності. Електронегативність застосовують як якісну характеристику для визначення напрямку зміщення спільних електронних пар під час утворення молекул, тобто для оцінки полярності хімічного зв'язку в різних сполуках і пояснення їх хімічної поведінки. Чим більшою є різниця електронегативностей атомів, що з'єднані, тим полярніший зв'язок між ними.

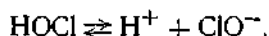
Для оцінки полярності зв'язку зробимо розрахунок різниць електронегативностей пар елементів у гідратах оксидів натрію, хлору, алюмінію.

Відомо, що у разі формальної подібності формул гідроксиду натрію (NaOH) та гіпохлоритної кислоти (HOCl) з загальною формулою EOH ці речовини мають протилежні властивості: основні (NaOH) і кислотні (HOCl). Гідроксид алюмінію Al(OH)₃ є амфотерною сполукою, тобто залежно від умов може виявляти основні чи кислотні властивості. Розглянемо причину такої поведінки.

У гідроксиді натрію різниця між електронегативностями кисню та натрію становить $3,5 - 0,93 = 2,57$, кисню та водню — $3,5 - 2,1 = 1,4$ (див. табл. 22). Зв'язок Na—O значно полярніший за H—O ($2,57 > 1,4$). Гідроксид натрію є іонною сполукою, асоціатом іонів Na⁺ і OH⁻. Оскільки більш полярний зв'язок розривається легше, зрозуміло, чому NaOH виявляє основні властивості. Рівняння дисоціації у водному розчині або в розплаві:

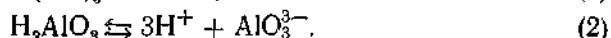
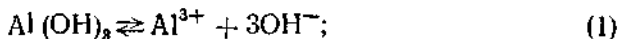


У гіпохлоритній кислоті різниця між електронегативностями кисню та водню дорівнює $3,5 - 2,1 = 1,4$, кисню та хлору — $3,5 - 3,0 = 0,5$. Таким чином, гіпохлоритна кислота — речовина з ковалентними полярними зв'язками. Оскільки зв'язок H—O полярніший за зв'язок O—Cl ($1,4 > 0,5$), у водному розчині відбувається розрив саме цього зв'язку, а не O—Cl, і HOCl виявляє кислотні властивості. Рівняння дисоціації:



У гідроксиді алюмінію Al(OH)₃ існує така різниця між електронегативностями кисню та хлору: $3,5 - 1,6 = 1,9$; кисню та водню: $3,5 -$

2,1 = 1,4. Як бачимо, полярності зв'язків O—Al і O—H не дуже різняться (зв'язок O—Al трохи полярніший за O—H). З цього випливає, що гідроксид алюмінію може дисоціювати і як основа, і як кислота:



Гідроксид алюмінію — нерозчинна, малодисоційована сполука з ковалентними полярними зв'язками. Під дією будь-якої кислоти, яка зв'язує іони OH^- , буде посилюватися дисоціація за основним типом (1), а під дією лугу, що зв'язує іони H^+ , — за кислотним типом (2).

6.4. ПОЛЯРНІСТЬ МОЛЕКУЛ

Полярність молекул залежить від полярності окремих зв'язків і їх положення в молекулі, тобто від будови молекули.

Молекули простих речовин (H_2 , F_2 , Cl_2 , N_2), утворені неполярними ковалентними зв'язками, неполярні. Молекули складних речовин можуть бути полярними та неполярними. До речовин з неполярними молекулами належать: діоксид вуглецю CO_2 , метан CH_4 , бензол C_6H_6 , диметиловий етер $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ тощо, до речовин з полярними молекулами — діоксид сірки SO_2 , вода H_2O , аміак NH_3 , етиловий спирт $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ тощо.

У неполярних молекулах «центри тяжіння» електронної хмари та позитивних зарядів ядер збігаються, а у полярних — ні. Тому полярні молекули можна розглядати як електричні диполі, де заряди, різні за знаком ($+q$ і $-q$), але однакові за значенням, знаходяться на певній відстані один від одного. Мірою полярності молекул є електричний момент диполя.

Електричний момент диполя. Це фізична величина, що визначається добутком заряду q і відстані l між центрами позитивного та негативного зарядів у молекулі. Позначення: p (вимова: пе), визначальне рівняння: $p = ql$, одиниця вимірювання: Кл · м (кулон на метр). Електричний момент диполя в молекулі залежить від її будови. За наявності чи відсутності електричного моменту диполя можна робити висновки щодо геометричної будови молекули. Так, молекула CO_2 неполярна, хоча зв'язки $\text{C}=\text{O}$ — полярні, тому що вона має лінійну будову ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$). Молекули SO_2 та H_2O мають електричний момент диполя, оскільки будова їх є кутовою.

Фізичні властивості молекулярних сполук з ковалентними зв'язками. Молекулярні сполуки з ковалентними зв'язками за звичайних умов можуть мати різний агрегатний стан: твердий (йод I_2 , сахароза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ тощо), рідкий (бром Br_2 , вода H_2O , етанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ тощо), газоподібний (хлор Cl_2 , кисень O_2 , аміак NH_3 , диметиловий етер $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ тощо). Температури кипіння та плавлення цих молекулярних сполук низькі (порівняно зі сполуками з іонним та металічним зв'язком).

Тому молекулярні сполуки, як правило, леткі. Речовини, молекули яких полярні, мають вищі температури кипіння та плавлення, ніж речовини з неполярними молекулами. Вони розчиняються в полярних розчинниках, наприклад у воді. Це пояснюється взаємним притяганням полярних молекул. Речовини, молекули яких неполярні, як правило, розчиняються в неполярних розчинниках (бензині, чотирихлористому вуглеці), але можуть розчинятися і в полярних розчинниках. Так, йод не розчиняється у воді, але розчиняється в CCl_4 і спиртах.

6.5. ІОННИЙ ЗВ'ЯЗОК

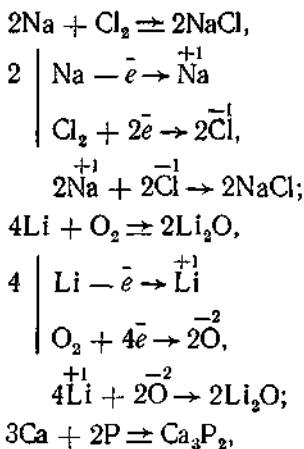
Під час утворення сполук з елементів, значення електронегативностей яких дуже різняться, спільні електронні пари повністю зміщуються до більш електронегативного атома. У результаті утворюються іони. Наприклад, під час горіння натрію в хлорі неспарені електрони s -орбіталі атома натрію та p -орбіталей атома хлору утворюють спільну електронну пару, яка повністю зміщується до атома хлору, тобто атом натрію віддає електрон, атом хлору приєднує цей електрон. Внаслідок цього виникають натрій-іон Na^+ та хлорид-іон Cl^- .

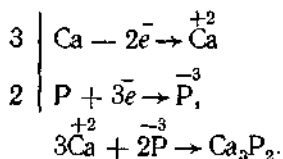
Іон. *Заряджені частки, на які перетворюються атоми в результаті втрати або приєднання електронів, називаються іонами.*

Заряд негативного іона (аніона) дорівнює числу електронів, які атом приєднав, заряд позитивного іона (катиона) — числу електронів, що атом втратив. Протилежно заряджені іони притягуються один до одного і утворюють іонні сполуки.

Іонна сполука та «іонний зв'язок». *Сполуки, які утворюються з іонів, називаються іонними. Зв'язок між іонами — це іонний зв'язок.*

Механізм утворення іонного зв'язку. Нижче схематично зображено механізм утворення іонного зв'язку:





Процес віддачі електронів називається окисненням приєднання — відновленням.

Таким чином, іонний зв'язок виникає за рахунок електростатичного притягання протилежно заряджених іонів, які утворилися внаслідок процесів окиснення та відновлення атомів.

Форми існування іонних сполук. Утворені сполучення іонів NaCl, Li₂O, Ca₃P₂ — це іонні асоціати. У вигляді молекул вони існують тільки в газоподібному стані (за високих температур). Форма існування іонних сполук за звичайних умов — це тверді кристалічні речовини. В їх кристалічних ґратках знаходяться іони. Кожний іон оточений певним числом протилежно заряджених іонів. Це число називається координаційним числом іона. Іонні речовини утворюються під час сполучення не лише одноатомних, а й багатоатомних іонів, наприклад, луги NaOH, Ba(OH)₂, солі KNO₃, Al₂(SO₄)₃, (MgOH)₂CO₃, Na₂HPO₄, K₄[Fe(CN)₆] тощо — іонні сполуки. В їх кристалічних ґратках знаходяться іони: Na⁺ і OH⁻; Ba²⁺ і OH⁻; K⁺ і NO₃⁻; Al³⁺ і SO₄²⁻; (MgOH)⁺ і CO₃²⁻; Na⁺ і HPO₄²⁻; K⁺ і [Fe(CN)₆]⁴⁻.

Формули Na₂O, NaOH, Ca₃P₂, NaHPO₄, K₄Fe(CN)₆ — це емпіричні формули, що відображають молярне співвідношення іонів у кристалі.

Як уже зазначалося, не можна зображати структурними формулами іонні сполуки (п. 2.4).

Межі існування іонного зв'язку. Між іонним і ковалентним зв'язком немає різкої межі. Іонний зв'язок можна розглядати як граничний випадок ковалентного полярного зв'язку (рис. 7). У багатьох сполуках зв'язок між атомами має проміжний характер між іонним і ковалентним. Чим більша різниця електронегативностей елементів, тим більший ступінь іонності зв'язку. Вважається, що коли різниця електронегативностей елементів дорівнює 2,1, ступінь іонності зв'язку становить 50 %. Зв'язки вважаються іонними, якщо різниця електронегативностей елементів, що утворюють цей зв'язок, більша за 2,1. Згідно з розрахунком полярностей зв'язків за електронегативностями елементів у сполуках NaOH, HOCl і Al(OH)₃ NaOH — іонна сполука.

Іонними є сполуки металів s-елементів IA, IIA груп, а також d- і f-елементів з нижчими ступенями окиснення з неметалами VI—VII

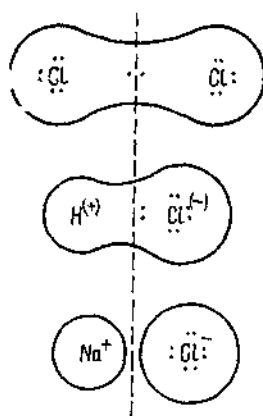


Рис. 7. Перехід від ковалентного до іонного зв'язку

груп — оксиди, галогеніди, сульфіді, гідроксиди і кисневомісні солі цих металів.

Характеристики іонного зв'язку. На відміну від ковалентного зв'язку іонний не має напрямленості в просторі та кратності. Енергія іонного зв'язку визначається кулонівськими силами притягання протилежно заряджених іонів. Вона залежить від значень енергії іонізації атома металу та спорідненості до електрона атома неметалу. Чим менша перша величина і більша друга, тим енергетично вигіднішим є утворення іонної сполуки, тим вищою є енергія зв'язку.

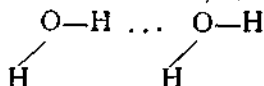
Так, у ряду солей NaF NaCl — NaBr — NaI енергія зв'язку знижується. Це пояснюється зменшенням спорідненості до електрона в ряду від фтору до йоду.

Деякі фізичні властивості іонних сполук. За звичайних умов іонні сполуки існують у вигляді твердих кристалічних речовин. Ці речовини мають високі температури плавлення та кипіння, тому вважаються нелеткими, наприклад, температури плавлення та кипіння хлориду натрію становлять 801 і 1413 °С, фториду кальцію — 1360 і 2500 °С. Вони добре розчиняються у воді і погано або не розчиняються в неполярних розчинниках (гасі, бензині). У твердому стані іонні сполуки не проводять електричний струм.

6.6. ВОДНЕВИЙ ЗВ'ЯЗОК

Визначення. *Водневий зв'язок — це трицентровий зв'язок типу $X-H\dots Y$, який виникає через атом водню між двома електронегативними атомами X та Y (найчастіше атомами фтору F , кисню O та азоту N).*

Механізм утворення. Розглянемо цей механізм на прикладі води. У молекулі води атоми водню зв'язані з атомами кисню за допомогою полярного ковалентного зв'язку. Спільні електронні пари зміщуються до атома кисню. Атом водню має позитивний заряд, а атом кисню — негативний. Позитивно заряджений атом водню однієї молекули води притягується до негативно зарядженого атома кисню іншої молекули води. Між двома атомами кисню виникає зв'язок за допомогою атома водню. Атом водню розташований на лінії, що з'єднує ядра атомів кисню



Молекула води, яка має два полярних зв'язки $\text{O}-\text{H}$ і дві неподільні пари електронів (на кисні), може утворювати чотири водневих зв'язки з іншими молекулами. Тому в кристалі льоду кожна молекула води тетраедрично сполучена водневими зв'язками з чотирма іншими молекулами води. Водневі зв'язки утворюються в багатьох речовинах органічних (спирти, кислоти) і неорганічних (рідких аміаку, фтороводню тощо).

Характеристики. Енергія. Водневий зв'язок слабкіший за іонний і ковалентний, наприклад, енергія водневого зв'язку льоду ($\text{H}\cdots\text{O}$) дорівнює $20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, що становить лише 4,3 % енергії ковалентного зв'язку $\text{H}-\text{O}$.

Геометрія. Атоми, що утворюють водневий зв'язок, звичайно розташовані вздовж прямої лінії. Атом водню може займати такі положення: несиметричне (у димері води $(\text{H}_2\text{O})_2$) і симетричне (у дим рі фтороводню H_2F_2).

Види. Водневий зв'язок може бути міжмолекулярним (у воді, спиртах, водних розчинах спиртів) і внутрішньомолекулярним (у амінокислотах, білках).

Значення. Водневий зв'язок відіграє важливу роль у природі, фізіологічних і біохімічних процесах живих організмів. Він обумовлює аномально високі температури кипіння та плавлення таких речовин, як вода, аміак, фтороводень, спирти, сольватацію іонів, процеси розчинення речовин, формування структур білків, полісахаридів, утворення подвійної спіралі ДНК.

6.7. МЕТАЛІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Визначення. *Металічний зв'язок — це багатоцентровий зв'язок, який існує у металах та їх сплавах між позитивними іонами та валентними електронами, що є спільними для усіх іонів.*

Механізм утворення. У металів енергія іонізації атомів є нижчою, ніж у неметалів. Тому в них валентні електрони легко відриваються від окремих атомів і стають спільними для всього кристалу. Так утворюються позитивні іони металу та електронний газ — сукупність рухливих електронів. У кристалі металу спільні електрони зв'язують багато іонів.

Металічний зв'язок подібний до ковалентного. В основі виникнення цих зв'язків лежать процеси утворення спільних валентних електронів. Однак у сполуках з металічним зв'язком валентні електрони є спільними для всього кристалу, а в сполуках з ковалентним — лише для двох сусідніх атомів. Поряд з тим неметалічний зв'язок дещо подібний до іонного, адже у вузлах кристалічних ґраток знаходяться іони.

Межі існування. Металічний зв'язок існує в кристалах і розплавах усіх металів і сплавів. У чистому вигляді він характерний для лужних і лужноземельних металів. У перехідних металах зв'язок між атомами частково є ковалентним.

Характеристики зв'язку. Металічний зв'язок є ненапрямленим, оскільки валентні електрони розподілені по всьому кристалі майже рівномірно. Незважаючи на те, що у вузлах ґраток знаходяться позитивні іони, кристалічні ґратки металів досить стабільні. Ця стабільність зумовлена електростатичним притяганням іонів і узагальнених

електронів, що неперервно рухаються між іонами. Енергія металічного зв'язку менша за енергію ковалентного.

Фізичні властивості сполук з металічним зв'язком. Металічний зв'язок внаслідок наявності вільних електронів (електронного газу) обумовлює характерні загальні властивості металів і сплавів, зокрема теплову та електричну провідності. Температури плавлення та кипіння різних металів мають широкий діапазон значень: від $-39,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ртуть) до $3240\text{ }^{\circ}\text{C}$ (вольфрам). Температури плавлення та кипіння перехідних металів з незавершеними *d*-підрівнями вищі за температури плавлення та кипіння лужних і лужноземельних металів, а також перехідних металів з завершеними *d*-підрівнями внаслідок більшої частки ковалентності зв'язку в перших.

6.8. ВАЛЕНТНІСТЬ

Поняття «валентність» було введено в хімію в середині XIX ст. Його класичне визначення: *валентність — це здатність атома певного елемента приєднувати певне число атомів інших елементів*. Тоді розрізняли валентність за воднем і за киснем. Д. Менделєєв відкрив зв'язок між валентністю елемента та його положенням у періодичній системі, ввів уявлення про змінну валентність.

Електронна теорія будови атома пояснила фізичний зміст валентності та структурних формул.

Визначення. *Валентність елемента визначається числом спільних електронних пар, які зв'язують атом даного елемента з іншими атомами*. Так, валентність азоту в сполуці N_2 ($\text{N} \equiv \text{N}$) дорівнює трьом, а в NH_4Cl — чотирьом. Валентність хлору в Cl_2 дорівнює одиниці.

Межі застосовності. Валентність не буває від'ємною і не може дорівнювати нулю. Поняття «валентність» можна застосовувати тільки для сполук з ковалентним зв'язком (складних і простих). Вона не завжди дорівнює номеру групи періодичної системи, в якій знаходиться елемент. Це стосується в першу чергу елементів другого періоду: адже на зовнішньому енергетичному рівні їх атомів не може знаходитися більше чотирьох пар електронів, тому, наприклад, максимальна валентність азоту (елемента V групи) дорівнює чотирьом. Поняття «валентність» не можна застосовувати щодо сполук з іонним і металічним зв'язком.

6.9. СТУПІНЬ ОКИСЛЕННЯ

Для характеристики стану атома в сполуці використовують формальне поняття «ступінь окислення».

Визначення. *Ступінь окислення — це умовний заряд атома в речовині, який виник би на атомі за умови, що спільні електронні пари*

пожиттю змістилися б до більш електронегативного атома (тобто атоми перетворилися б на іони). Ступінь окислення позначається арабською цифрою (із знаком + або — перед нею) над символом елемента, наприклад $\overset{+3}{\text{Al}}\overset{+2}{\text{S}}_3$. Для визначення ступеня окислення елемента в сполуці слід знати такі правила:

1. Ступінь окислення одноатомного іона дорівнює його заряду. Наприклад, у хлориді натрію ступінь окислення натрію становить +1, хлору —1. У сполуці NaH ступінь окислення натрію дорівнює +1, а водню —1.

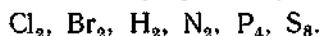
2. Ступінь окислення водню в усіх сполуках за винятком гідридів металів (NaH, CaH₂ та ін.) становить +1. У гідридах металів його ступінь окислення дорівнює —1.

3. Ступінь окислення фтору в усіх його сполуках становить —1.

4. Лужні метали (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) в усіх сполуках мають ступінь окислення +1, а елементи головної підгрупи другої групи (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) +2.

5. Ступінь окислення кисню в більшості сполук дорівнює —2. У фториді кисню OF₂ кисень має ступінь окислення +2. У пероксиді водню H₂O₂ ступінь окислення кисню дорівнює —1, а валентність (H — O — O — H) — 2.

6. Ступінь окислення атомів у простих речовинах дорівнює нулю:



7. Якщо відомий ступінь окислення одних елементів, можна визначити ступінь окислення інших елементів у сполуці. Для цього слід пам'ятати, що алгебраїчна сума ступенів окислення всіх атомів у сполуці завжди дорівнює нулю.

Визначимо ступінь окислення азоту в таких кислотах: азотній HNO₃ і азотистій HNO₂. У цих сполуках ступінь окислення водню дорівнює +1, кисню —2, а ступінь окислення азоту — x визначимо з рівнянь:

$$\text{у HNO}_3: +1 + x + (-2)3 = 0, \quad x = +5;$$

$$\text{у HNO}_2: +1 + x + (-2)2 = 0, \quad x = +3.$$

8. Ступінь окислення може набувати не лише цілих, але й дробових значень. Наприклад, ступінь окислення кисню в KO₂ дорівнює — 1/2, а в KO₃ — 1/3.

9. Багато елементів має змінний ступінь окислення. Наприклад, у сірки в сірководні H₂S він дорівнює —2, у диоксиді SO₂ +4, у триоксиді сірки SO₃ +6.

10. Вищий позитивний ступінь окислення елемента в його сполуках дорівнює номеру групи періодичної системи, в якій знаходиться цей елемент. Наприклад, магній, що міститься у другій групі, має ступінь окислення +2, марганець (сьома група) — +7.

11. У сполуках неметалів з воднем їх ступені окислення змінюються від —4 (у елементів IV групи) до —1 (у елементів VII групи), що ви-

Таблиця 23. Властивості твердих речовин з різними кри

Тип ґратки	Речовина	Складові частини	Тип хімічного зв'язку	Температура плавлення і капіння	Леткість
Молекулярний	Фенол C_6H_5OH , H_2O	Молекули полярні	Ковалентний між атомами в молекулах і ван-дер-ваальсові сили або водневий зв'язок між молекулами	Невеликі	Леткі
	Сухий лід CO_2 , йод I_2	Молекули неполярні	Те ж саме (крім водневого зв'язку)	»	»
Атомний	Алмаз C , діоксид кремнію SiO_2 , карбід кремнію SiC	Атоми	Ковалентний	Великі	Нелеткі
Іонний	Хлорид натрію $NaCl$, гідроксид калію KOH , нітрат натрію $NaNO_3$	Іони (катиони та аніони)	Іонний	Великі	Нелеткі
Металічний	Натрій Na , залізо Fe , сплави	Катіони і вільні електрони	Металічний	Різні	Нелеткі (крім ртуті)

значається числом електронів, які атом неметалу відтягує від атомів водню. Наприклад, ступінь окислення вуглецю у метані CH_4 дорівнює -4 , азоту в аміаці NH_3 -3 , кисню у воді H_2O -2 , фтору у фтороводні HF -1

Межі застосовності. Найвищий ступінь окислення (а не валентність) елемента дорівнює номеру групи, в якій знаходиться елемент (винятки — метали підгрупи міді, деякі елементи VIII групи, кисень, фтор). Тому це поняття використовують при класифікації хімічних сполук і складанні окисно-відновних рівнянь. Водночас слід пам'ятати, що «ступінь окислення» — формальне поняття. Виміряні експериментально заряди атомів у сполуках не тотожні ступеням окислення.

6.10. ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РЕЧОВИН ЗАЛЕЖНО ВІД ТИПУ ЗВ'ЯЗКУ

У твердих речовинах відстані між частками (молекулами, атомами, іонами) малі, а сили взаємодії між ними — великі. Тверде тіло має певний об'єм і форму, більшу густину, ніж гази і рідини (виняток —

сталічними ґратками

Механічні властивості	Електрична провідність	Розчинність	
		у воді	у неполярних розчинниках
М'які	Діелектрики	Розчинні	Нерозчинні
»		Нерозчинні	Розчинні
Тверді	Діелектрики або напівпровідники	»	Нерозчинні
Тверді, крихкі	Діелектрики, в водних розчинах і розплавах — провідники	Розчинні	»
Тверді, пластичні, ковкі	Провідники	Нерозчинні	»

вода), його частки не рухаються вільно, як у газах і рідинах, а розташовані у просторі певним чином. Частки твердої речовини коливаються навколо рівноважних положень. Розрізняють дві форми твердої речовини — кристалічну та аморфну. У кристалічній речовині частки мають упорядковане просторове розташування — утворюють кристалічні ґратки, в аморфній — розміщені безладно. Деякі речовини можна одержати у кристалічній та аморфній формах.

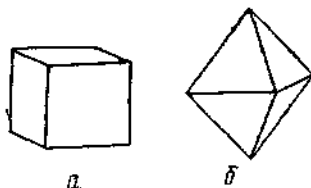


Рис. 8. Форми кристалів: а — кубічна; б — октаедрична

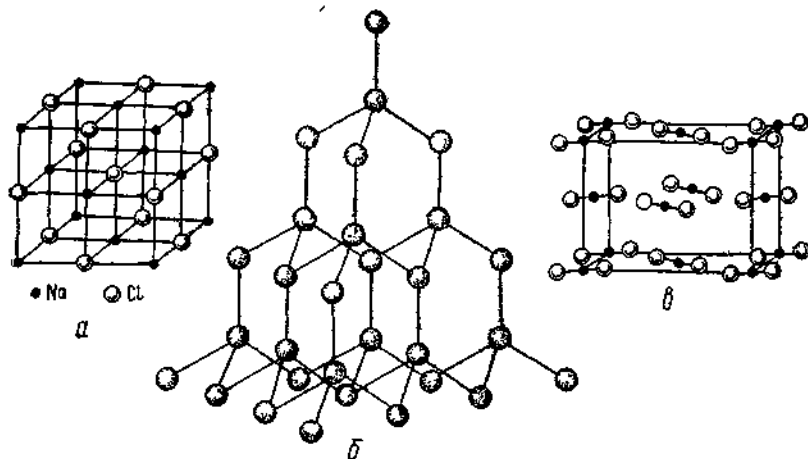


Рис. 9. Моделі кристалічних ґраток: а — хлорид натрію, б — алмаз; в — твердий оксид вуглецю (IV)

Кристалічні ґратки — це розташування в просторі іонів, атомів або молекул у певному систематичному порядку. Кристали кожної кристалічної речовини мають характерну форму. Наприклад, кристали хлориду натрію мають форму куба, нітрату кальцію $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — правильних октаедрів (рис. 8).

Координаційне число. Число часток (атомів, молекул, іонів), які оточують частку в кристалічних ґратках або молекулі, називається координаційним числом. У кристалі хлориду натрію координаційне число іона Na^+ та іона Cl^- — дорівнює шести (рис. 9).

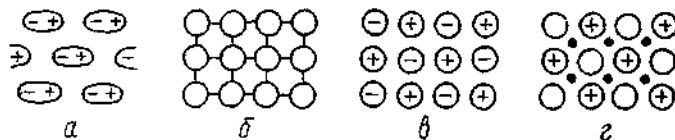


Рис. 10. Типи кристалічних ґраток:
а — молекулярні; б — атомні; в — іонні; г — металічні

Типи кристалічних ґраток. Залежно від природи часток, що утворюють кристалічні ґратки, розрізняють такі їх типи: іонні, атомні, молекулярні та металічні (рис. 10). Речовини з різними типами кристалічних ґраток мають різні властивості (табл. 23). Речовини молекулярної будови характеризуються сталим складом — це дальтоніди. Вони підлягають закону сталості складу речовин (п. 2.6). Речовини немоллекулярної будови — атомної, іонної, металічної здебільшого мають змінний склад і належать до бертолідів.

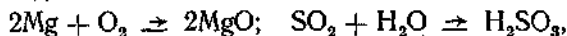
7. ХІМІЧНІ РЕАКЦІЇ ТА ЗАКОНОМІРНОСТІ ЇХ ПЕРЕБІГУ

7.1. КЛАСИФІКАЦІЯ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Хімічні реакції класифікують за різними ознаками.

1. За зміною числа вихідних і кінцевих речовин розрізняють такі реакції.

1 Реакції *сполучення*, під час яких з двох або кількох речовин утворюється одна:



у загальному вигляді $A + B + \dots \rightarrow C$.

В органічній хімії реакції сполучення називаються реакціями приєднання. До них належать реакції приєднання водню (гідрування або гідрогенізація), галогенів, води (гідратація), реакції полімеризації, сополімеризації тощо.

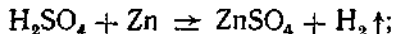
2 Реакції розкладу, під час яких з однієї речовини утворюється декілька:



або в загальному вигляді $C \rightarrow A + B + \dots$

В органічній хімії до них відносять реакції дегідрування, або дегідрогенізації та реакції дегідратації.

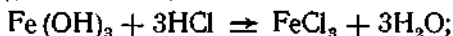
3. Реакції *заміщення*, під час яких проста речовина заміщує частину складної речовини і в результаті утворюються нова проста та нова складна речовини:



або в загальному вигляді $AB + C \rightleftharpoons AC + B$.

В органічній хімії реакціями заміщення називають реакції, під час яких атоми простих речовин або групи атомів складних речовин займають місце якогось атома в складній речовині з утворенням двох складних речовин.

4. Реакції *обміну*, під час яких молекули складних речовин обмінюються складовими частками:



або в загальному вигляді $AB + CD \rightleftharpoons AD + CB$.

II. За зміною ступенів окислення елементів, які входять до складу реагуючих речовин, розрізняють *окисно-відновні* реакції та реакції, що відбуваються *без зміни ступенів окислення-відновлення*.

III. За виділенням або поглинанням енергії реакції поділяють на *екзотермічні* та *ендотермічні*.

IV. Залежно від реагентів розрізняють реакції *галогенування*, *нітрування*, *гідрування* (або *гідрогенізації*), *гідратації*.

V. Залежно від природи часток, які беруть участь у реакції (молекули, іони або радикали) реакції поділяють на *молекулярні*, *іонні* та *ланцюгові*, або радикальні.

VI. За типом енергетичної дії на речовину розрізняють такі реакції: *термохімічні*, *електрохімічні* (електроліз); *фотохімічні* (фотосинтез) тощо.

VII. Залежно від фазового стану середовища реакції поділяють на *гомогенні* та *гетерогенні*.

VIII. За наявністю каталізатора розрізняють *каталітичні* та *некаталітичні* реакції.

Одна й та ж реакція за різними ознаками може належати до різних типів.

7.2. ОКИСНО-ВІДНОВНІ РЕАКЦІЇ

Визначення. Реакції, під час яких змінюються ступені окислення елементів, що входять до складу реагуючих речовин, називаються *окисно-відновними*. Процес віддачі електронів — це окислення, приєднання

електронів — відновлення. Елементи, а отже, й речовини, які віддають електрони — відновники, які їх приєднують — окисники.

Відповідна властивість елемента — це здатність віддавати електрони, окисна властивість — приєднувати їх. Окислення завжди супроводжується відновленням і навпаки. Відновники, віддаючи електрони, окислюються, а окисники, приєднуючи їх, відновлюються. Окисно-відповідні реакції — це єдність двох протилежних процесів — окислення та відновлення.

Окисно-відновні властивості елементів залежать від їх електронегативності: чим більша електронегативність елемента, тим сильніші його окисні властивості, і навпаки, чим менша електронегативність елемента, тим сильніші його відновні властивості.

Один і той же елемент може виявляти різні властивості: окисні (у високих ступенях окислення) і відновні (у нижчих ступенях окислення). Так, сірка в сірчаній кислоті, маючи ступінь окислення +6, виявляє окисні властивості, а в сірководні (ступінь окислення —2) — відновні.

Один і той же елемент в одному і тому ж ступені окислення залежно від умов реакції може виявляти як окисні, так і відновні властивості. Так, молекулярний водень у реакціях з металами — окисник, а в реакціях з неметалами або оксидами металів — відновник.

Окисники. Окисниками є атоми в таких ступенях окислення, в яких вони здатні приєднувати електрони, тобто в високих. Це нейтральні атоми та молекули, позитивні іони металів і водню, складні іони та молекули, що містять елементи у високих ступенях окислення

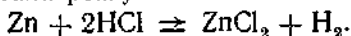
Нейтральні атоми. Окисниками є молекули або атоми елементів, які мають близькі до завершення зовнішні рівні: s^2p^2 ; s^2p^3 ; s^2p^4 , s^2p^5 , тобто атоми неметалів. Їх електронегативність, а значить, і окисні властивості зменшуються в такій послідовності:

F, O, Cl, N, Br, S, I, At, Se, P, Te, C, H, As, Si, B.

Позитивні іони металів. Усі позитивні іони металів виявляють різні окисні властивості. У водних розчинах окисні властивості цих іонів збільшуються зліва направо в ряду стандартних електродних потенціалів: найсильніші окисники — іони металів, що знаходяться праворуч. Так, іони Cu^{2+} мають достатні окисні властивості, щоб окислити атоми заліза. Внаслідок цього відбувається реакція: $\text{Fe} + \text{CuSO}_4 \rightleftharpoons \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$.

Якщо метал утворює іони різних зарядів (Fe^{2+} , Fe^{3+}), сильніші окисні властивості виявляють іони з більшим зарядом (Fe^{3+}), тобто залізо (III) — іон.

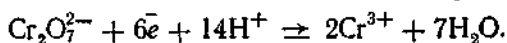
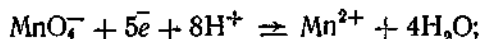
Позитивні іони водню. Іони водню H^+ , що містяться в розчинах кислот, крім HNO_3 , можуть окислити атоми металів, які знаходяться в ряду стандартних електродних потенціалів до водню, внаслідок чого ці метали реагують з кислотами з виділенням водню:



Молекули та складні іони. Окисні властивості виявляють молекули та іони, до складу яких входять елементи у найвищих або проміжних ступенях окислення. Наприклад, можливі ступені окислення хлору $-1, 0, +1, +3, +4, +5, +6, +7$. Окисні властивості виявляють сполуки, які містять хлор у ступенях окислення, більших за -1 , тобто від 0 до $+7$. Можливі ступені окислення марганцю $+2, +3, +4, +6, +7$. Окисні властивості виявляють сполуки, до складу яких входить марганець у ступенях окислення, більших за $+2$, тобто від $+3$ до $+7$. Найсильніші окисні властивості мають сполуки марганцю в ступені окислення $+7$, наприклад KMnO_4 . Сильні окисні властивості виявляють концентрована сірчана кислота H_2SO_4 (сірка в ступені окислення $+6$), концентрована та розведена азотна кислота HNO_3 (азот у ступені окислення $+5$), хромат (K_2CrO_4) або дихромат ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) калію (хром у ступені окислення $+6$).

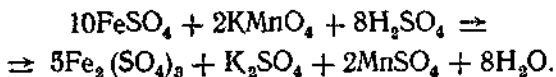
Окисні властивості молекул і складних іонів, що містять елементи у високих ступенях окислення, залежать від кислотності середовища. Звичайно до складу цих іонів входить кисень (MnO_4^- , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SO_4^{2-} тощо). Приєднуючи електрони, центральний елемент (марганець, хром, сірка, азот) знижує свій ступінь окислення і кисневмісний іон руйнується. У цьому процесі беруть участь іони водню середовища, які зв'язують атоми кисню, утворюючи молекули води. В результаті звільняються іони центрального елемента в нижчих ступенях окислення.

Наприклад, електронно-іонні рівняння відновлення іонів MnO_4^- $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ мають такий вигляд:



Ці процеси були б неможливі без іонів водню.

Аніони кислоти утворюють солі з катіонами, що не беруть участі в окисно-відновних процесах, або утворюються внаслідок цих процесів. Це добре видно з такого молекулярного рівняння:



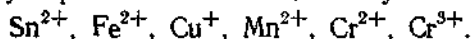
Відновники. Відновниками є атоми або іони в таких ступенях окислення, в яких вони здатні віддавати електрони, тобто в нижчих ступенях окислення. Це нейтральні атоми або молекули, негативні іони неметалів, позитивні іони металів у нижчих ступенях окислення, складні молекули та іони, які містять елементи в проміжних ступенях окислення, електрони (наприклад, на катоді).

Нейтральні атоми. Відновниками є атоми елементів, що мають на зовнішньому енергетичному рівні не більше чотирьох електронів, тобто атоми усіх металів та деяких неметалів — вуглецю,

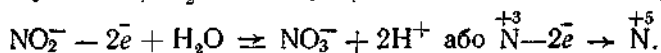
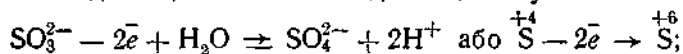
водню. Найсильніші відновники — лужні та лужноземельні метали, лантаноїди та актиноїди. Під час реакцій з речовинами у водних розчинах відновні властивості металів зменшуються зліва направо в ряду стандартних електродних потенціалів

Негативні іони неметалів. Ці іони (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , N^{3-}) — сильні відновники. Вони можуть віддавати не лише ті електрони, внаслідок приєднання яких вони утворилися, але й електрони із свого зовнішнього рівня: $\overset{-2}{\text{S}} - 8e \rightarrow \overset{+6}{\text{S}}$. Чим сильнішим окисником є неметал, тим слабкіші відновні властивості його негативного іона. В ряду $\text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{I}^-$ відновні властивості галогенід-іонів зростають.

Позитивні іони металів. У нижчих ступенях окислення такі іони поряд з окисними виявляють відновні властивості, якщо метали можуть утворювати іони з вищими ступенями окислення:



Молекули та складні іони. Елементи у проміжних ступенях окислення можуть поряд з окисними властивостями виявляти також відновні, окислюючись до вищих ступенів окислення:



Приклади окисників і відновників та їх перетворень наведені в табл. 24.

Складання рівнянь окисно-відновних реакцій. Застосовують два методи складання рівнянь цих реакцій: *електронного балансу та електронно-іонних напівреакцій*. Загальний хід складання рівнянь за обома методами однаковий. Вони різняться лише за п. 4 наведеної послідовності операцій.

1. Записати формули речовин, що вступають у реакцію.

2. Визначити, яка з них у цій реакції виявляє окисні, а яка — відновні властивості. Для цього знайти за формулами речовин ступені окислення всіх елементів і згідно з їх положенням у періодичній системі визначити, які з них мають вищі ступені окислення, які — нижчі.

3. Записати формули речовин, на які перетворюються окисники внаслідок відновлення та відновники внаслідок окислення (див. табл. 24).

4. Скласти електронні (метод електронного балансу) або електронно-іонні схеми (метод електронно-іонних напівреакцій) процесів окислення та відновлення (див. табл. 24). Підібрати коефіцієнти в цих схемах так, щоб загальне число електронів, які віддає відновник, дорівнювало загальному числу електронів, що приєднує окисник.

5. Розставити коефіцієнти в молекулярному рівнянні реакції, щоб загальне число атомів кожного елемента було однаковим у лівій та правій частинах рівняння.

Таблиця 24. Окисно-відносні властивості речовин
I. Окисники

Частина		Рівняння напівреакції	
вхідна	утворена, що містить елемент у нижчому ступені окислення	електронне	електронно-іонне
Молекули та атоми неметалів:			
F ₂	⁻¹ F	⁰ F + e ⁻ → ⁻¹ F	—
Cl ₂	⁻¹ Cl	⁰ Cl + e ⁻ → ⁻¹ Cl	—
Br ₂	⁻¹ Br	⁰ Br + e ⁻ → ⁻¹ Br	—
I ₂	⁻¹ I	⁰ I + e ⁻ → ⁻¹ I	—
S	⁻² S	⁰ S + 2e ⁻ → ⁻² S	—
N ₂	⁻³ N	⁰ N + 3e ⁻ → ⁻³ N	—
H ₂	⁻¹ H	⁰ H + e ⁻ → ⁻¹ H	—
O ₂	⁻¹ O, ⁻² O	⁰ O + e ⁻ → ⁻¹ O ⁰ O + 2e ⁻ → ⁻² O	— —
Позитивні іони металів:			
⁺² Cu	Атоми та іони: ⁰ Cu	⁺² Cu + 2e ⁻ → ⁰ Cu	—
	⁺¹ Cu	⁺² Cu + e ⁻ → ⁺¹ Cu	—
⁺³ Fe	⁺² Fe	⁺³ Fe + e ⁻ → ⁺² Fe	—
	⁰ Fe	⁺³ Fe + 3e ⁻ → ⁰ Fe	—

Молекули та іони, що містять елементи у вищих ступенях окислення:

MnO ₄ ⁻ (KMnO ₄)	Mn ⁺²	⁺⁷ Mn + 5e ⁻ → ⁺² Mn	MnO ₄ ⁻ + 5e ⁻ + 8H ⁺ → Mn ²⁺ + 4H ₂ O;
(у кислому середовищі)	MnO ₂	⁺⁷ Mn + 3e ⁻ → ⁺⁴ Mn	MnO ₄ ⁻ + 3e ⁻ + 4H ⁺ → MnO ₂ + 2H ₂ O;

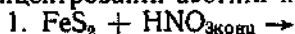
Частка		Рівняння напівреакції	
вихідна	утворена, що містить елемент у вижчому ступені окислення	електронне	електронно-іонне
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)	Cr^{+3}	$2\overset{+6}{\text{Cr}} + 6\bar{e} \rightarrow 2\overset{+3}{\text{Cr}}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\bar{e} + 14\text{H}^+ \rightarrow \text{Cr}^{+3} + 7\text{H}_2\text{O};$
(у кислому середовищі)			
H_2SO_4 акион	SO_2	$\overset{+6}{\text{S}} + 2\bar{e} \rightarrow \overset{+4}{\text{S}}$	$\text{SO}_4^{2-} + 2\bar{e} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O};$
	S	$\overset{+6}{\text{S}} + 6\bar{e} \rightarrow \overset{0}{\text{S}}$	$\text{SO}_4^{2-} + 6\bar{e} + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{S} + 4\text{H}_2\text{O};$
	H_2S	$\overset{+6}{\text{S}} + 8\bar{e} \rightarrow \overset{-2}{\text{S}}$	$\text{SO}_4^{2-} + 8\bar{e} + 10\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{S} + 4\text{H}_2\text{O};$
HNO_3 акион	NO_2	$\overset{+5}{\text{N}} + \bar{e} \rightarrow \overset{+4}{\text{N}}$	$\text{NO}_3^- + \bar{e} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O};$
	HNO_2	$\overset{+5}{\text{N}} + 2\bar{e} \rightarrow \overset{+3}{\text{N}}$	$\text{NO}_3^- + 2\bar{e} + 3\text{H}^+ \rightarrow \text{HNO}_2 + \text{H}_2\text{O};$
	N_2O	$2\overset{+5}{\text{N}} + 8\bar{e} \rightarrow 2\overset{+1}{\text{N}}$	$2\text{NO}_3^- + 8\bar{e} + 10\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O};$
	N_2	$2\overset{+5}{\text{N}} + 10\bar{e} \rightarrow \text{N}_2$	$2\text{NO}_3^- + 10\bar{e} + 12\text{H}^+ \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O};$
HNO_3 арозв	NO	$\overset{+5}{\text{N}} + 3\bar{e} \rightarrow \overset{+2}{\text{N}}$	$\text{NO}_3^- + 3\bar{e} + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O};$
	NH_3	$\overset{+5}{\text{N}} + 8\bar{e} \rightarrow \overset{-3}{\text{N}}$	$\text{NO}_3^- + 8\bar{e} + 9\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O};$
	$\text{NH}_4^+ \times$ $\times (\text{NH}_4\text{NO}_3)$	—	$\text{NO}_3^- + 8\bar{e} + 10\text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+ + 3\text{H}_2\text{O};$
HNO_2	NO	$\overset{+3}{\text{N}} + \bar{e} \rightarrow \overset{+2}{\text{N}}$	$\text{HNO}_2 + \bar{e} + \text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + \text{H}_2\text{O};$
$[\text{O}_2]^{2-}$ (H_2O_2)	H_2O	$[\text{O}_2]^{2-} + 2\bar{e} \rightarrow 2\overset{-1}{\text{O}}$ або $2\overset{-1}{\text{O}} + 2\bar{e} \rightarrow 2\overset{-2}{\text{O}}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\bar{e} + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}.$

2. Відновники

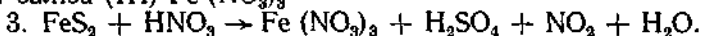
Частка		Електронне рівняння напівреакції
вихідна	утворена, що містить елемент у вищому ступені окислення	
Атоми металів:		
	Позитивні іони:	
Na	$+1$ Na	${}^0\text{Na} - \bar{e} \rightarrow {}^{+1}\text{Na}$
Li	$+1$ Li	${}^0\text{Li} - \bar{e} \rightarrow {}^{+1}\text{Li}$
Zn	$+2$ Zn	${}^0\text{Zn} - 2\bar{e} \rightarrow {}^{+2}\text{Zn}$
Mg	$+2$ Mg	${}^0\text{Mg} - 2\bar{e} \rightarrow {}^{+2}\text{Mg}$
Fe	$+2$ Fe	${}^0\text{Fe} - 2\bar{e} \rightarrow {}^{+2}\text{Fe}$
	$+3$ Fe	${}^0\text{Fe} - 3\bar{e} \rightarrow {}^{+3}\text{Fe}$
Атоми та молекули неметалів:		
C	CO	${}^0\text{C} - 2\bar{e} \rightarrow {}^{+2}\text{C}$
	CO ₂	${}^0\text{C} - 4\bar{e} \rightarrow {}^{+4}\text{C}$
H ₂	$+1$ H	${}^0\text{H} - \bar{e} \rightarrow {}^{+1}\text{H}$
		$2\text{H} - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}^{+1}$
Негативні іони неметалів або неметали в нижчих ступенях окислення:		
-1 Cl (HCl)	Cl ₂	$2\text{Cl}^{-1} - 2\bar{e} \rightarrow {}^0\text{Cl}_2$
-1 I (HI)	I ₂	$2\text{I}^{-1} - 2\bar{e} \rightarrow {}^0\text{I}_2$
-2 S (H ₂ S)	S	$\text{S}^{-2} - 2\bar{e} \rightarrow {}^0\text{S}$
	SO ₂	$\text{S}^{-2} - 6\bar{e} \rightarrow {}^{+4}\text{S}$
	H ₂ SO ₄	$\text{S}^{-2} - 8\bar{e} \rightarrow {}^{+6}\text{S}$
$[\text{O}_2]^{2-}$ (H ₂ O ₂)	O ₂	$[\text{O}_2]^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow {}^0\text{O}_2$ або $2\text{O}^{-1} - 2\bar{e} \rightarrow {}^0\text{O}_2^*$

* Електронно-іонне рівняння: $\text{H}_2\text{O}_2 - 2\bar{e} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}^+$.

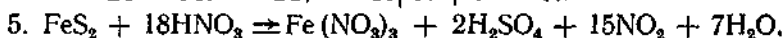
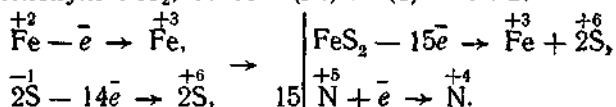
Приклад. Скласти рівняння розчинення дисульфіду заліза в концентрованій азотній кислоті за методом електронного балансу.



2. У дисульфіді заліза залізо виявляє ступінь окислення +2, сірка —1; у азотній кислоті азот має ступінь окислення +5. Свій найвищий можливий ступінь окислення виявляє азот, отже, він — окисник. Залізо та сірка мають проміжні ступені окислення, значить, тут вони — відновники. Азот, приєднуючи електрони, зменшить ступінь окислення до +4, утвориться NO_2 , а залізо та сірка, віддаючи електрони, збільшать свої ступені окислення відповідно до +3 та +6, тобто утворяться іон заліза (III) та сірчана кислота. Азотна кислота є окисником і крім того виявляє властивості кислоти, утворюючи сіль — нітрат заліза (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.



4. Слід усвідомлювати, що віддають електрони і залізо і сірка, тобто вся молекула FeS_2 , тому в електронній схемі молярне співвідношення заліза та сірки має бути тотожним їх молярному співвідношенню в молекулі FeS_2 , тобто $\nu(\text{Fe}) : \nu(\text{S}) = 1 : 2$.



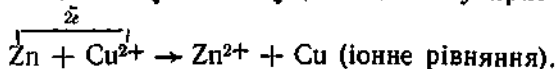
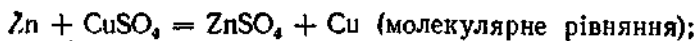
Підраховуючи число атомів азоту, треба пам'ятати, що в правій частині рівняння азот міститься у двох речовинах: у солі $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ і в діоксиді азоту NO_2 . Коефіцієнт 15 ставимо перед NO_2 тому, що саме NO_2 є продуктом відновлення азотної кислоти. Перед формулою HNO_3 у лівій частині ставимо сумарний коефіцієнт 18 з урахуванням трьох атомів азоту у формулі $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Підбираючи коефіцієнти перед формулами H_2SO_4 та H_2O , у правій частині, враховуємо, що коефіцієнт 2 перед H_2SO_4 визначається числом атомів сірки (2) у формулі FeS_2 , а коефіцієнт 7 перед H_2O — різницею між числом атомів водню в лівій частині (18) і у двох молекулах H_2SO_4 у правій (4), поділеною на 2.

Перевіряємо правильність обраних коефіцієнтів, підраховуючи число атомів кисню в лівій та в правій частинах рівняння: $18 \cdot 3 = 3 \cdot 3 + 2 \cdot 4 + 15 \cdot 2 + 7$, $54 = 54$.

Значення окисно-відновних реакцій. Одержання металів, неметалів, аміаку, азотної та сірчаної кислот, ліків базується на окисно-відновних реакціях Електроліз, горіння, фотосинтез, дихання, травлення, обмін речовин — усі ці процеси є окисно-відновними.

7.3. ГАЛЬВАНІЧНИЙ ЕЛЕМЕНТ

Процес взаємодії цинку з сульфатом міді складається з двох процесів, що відбуваються одночасно, — окислення цинку і відновлення іонів міді (II):



Ці два процеси можуть відбуватися окремо один від одного у спеціальному приладі, який називається гальванічним елементом (рис. 11)

Гальванічний елемент можна скласти з двох нерозчинних у воді металів, занурених у розчини їх солей.

У посудину з розчином сульфату цинку занурюють цинкову пластинку, а в посудину з розчином сульфату міді — мідну. Ці посудини з'єднують трубкою, заповненою нейтральним електролітом (наприклад KNO_3). Якщо пластинки Zn і Cu з'єднати дротом, від цинку до міді піде електричний струм, тобто почнуть рухатися електрони. Цинк розчиняється, а іони міді відновлюються на пластинці.

У гальванічному елементі хімічна енергія системи перетворюється на електричну. За рахунок хімічної реакції утворюється електричний струм

У замкненому гальванічному елементі відбувається взаємодія між двома компонентами, які не торкаються один одного, — металом і розчином солі іншого металу. Чому це відбувається? Як відомо, кожен метал має вільні електрони. Концентрація їх у різних металах неоднакова. У разі занурювання металу у воду або в розчин його солі встановлю-

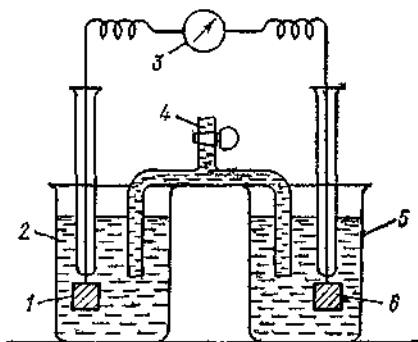


Рис. 11. Мідно-цинковий гальванічний елемент:

1 — цинк; 2 — посудина з розчином сульфату цинку; 3 — гальванометр; 4 — трубка з розчином нітрату калію; 5 — посудина з розчином сульфату міді (II); 6 — мідь

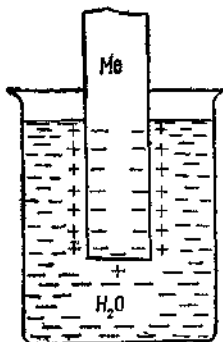


Рис. 12. Утворення подвійного електричного шару під час занурення металу у воду

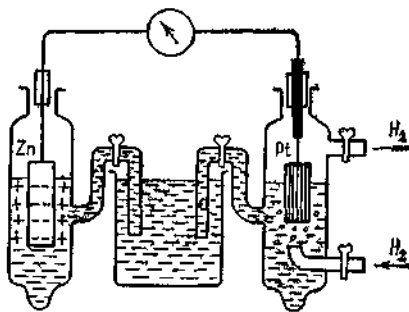


Рис. 13. Приклад для визначення електродного потенціалу щодо водневого електроду

люється рівновага на межі між металом і розчином його солі $M \rightleftharpoons M^{+} + e^{-}$

Позитивні іони знаходяться в розчині, електрони — на пластинці, утворюючи подвійний електричний шар (рис. 12). Пластинка металу одержує негативний заряд щодо розчину, розчин — позитивний заряд щодо металу. Між металом і розчином його солі виникає різниця потенціалів, яку називають електродним потенціалом металу. Значення електродного потенціалу металу визначають щодо нормального водневостого електроду, потенціал якого вважають рівним нулю (рис. 13).

Нормальний водневий електрод — це платинова пластинка, занурена в розчин сірчаної кислоти, молярна концентрація якого становить 0,5 моль/л, з молярною концентрацією водень-іонів, що дорівнює 1 моль/л. Через цей розчин пропускають газоподібний водень під тиском 101 325 Па.

7.4. ЕЛЕКТРОДНИЙ ПОТЕНЦІАЛ

Визначення. Різниця потенціалів між металом, зануреним у розчин його солі з молярною концентрацією солі 1 моль/л, і водневим електродом називається нормальним, або стандартним електродним потенціалом.

Вимірюючи електродні потенціали металів, одержали ряд стандартних електродних потенціалів — електрохімічний ряд напруг, або ряд витіснення металів (форма 3).

Ряд стандартних електродних потенціалів металів характеризує їх окисно-відновні властивості лише у водних розчинах. За допомогою цього ряду можна визначити напрямок окисно-відновних реакцій між окремими металами та їх іонами.

У ряду стандартних електродних потенціалів послідовність розташування лужних металів $Li \rightarrow Cs \rightarrow K \rightarrow Na$ за збільшенням їх електродних потенціалів дещо відрізняється від послідовності зрос-

Форма 3.

← Посилення відновної здат									
Li	Cs	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr
-3,04	-3,01	-2,92	-2,87	-2,71	-2,37	-1,66	-1,18	0,76	-0,74
Li^{+}	Cs^{+}	K^{+}	Ca^{2+}	Na^{+}	Mg^{2+}	Al^{3+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}

Посилення окисної здат

тання їх електронегативностей $Cs \rightarrow K \rightarrow Na \rightarrow Li$ (п. 6.4). Це пояснюється тим, що значення електродного потенціалу металу визначається сумарним енергетичним ефектом трьох процесів: руйнування кристалічних ґраток металу, іонізацією атомів металу та гідратацією їх іонів. Перші два процеси супроводжуються поглинанням енергії, третій — її виділенням. У літій-іона з найменшим радіусом, енергія гідратації якого значно вища, ніж у інших металів, сумарний енергетичний ефект зазначених процесів забезпечує найменше значення електродного стандартного потенціалу.

У гальванічному елементі окисником є електрохімічна система з вищим електродним потенціалом. Метал з нижчим електродним потенціалом розчиняється. Електрони рухаються від металу з меншим електродним потенціалом до металу з більшим. Наприклад, у мідно-цинковому гальванічному елементі цинк розчиняється, електрони рухаються від цинку до міді.

Електрорушійна сила (ЕРС) гальванічного елемента дорівнює різниці потенціалів його електродів. Чим далі знаходяться метали один від одного у ряду стандартних електродних потенціалів, тим більша електрорушійна сила гальванічного елемента, який з них складається.

7.5. ЕЛЕКТРОЛІЗ

Розглянемо процеси, що відбуваються в розчинах електролітів під час пропускання через них електричного струму.

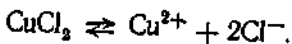
У водних розчинах електроліти дисоційовані на іони, які безладно рухаються. Якщо у розчин електроліту занурити два електроди та з'єднати їх джерелом постійного струму, рух іонів стане напрямленим: позитивні іони будуть рухатися до катода, негативні — до анода. Ланцюг замкнеться, через розчин піде електричний струм. Катіони біля катода приєднують електрони, перетворюючись на нейтральні атоми. На катоді відбувається відновлення. Аніони біля анода віддають елек-

ності простих речовин								
Fe	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Au
-0,44	-0,25	-0,14	-0,13					
Fe ²⁺	Ni ²⁺	Sn ²⁺	Pb ²⁺	2H ⁺	Cu ²⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Au ³⁺

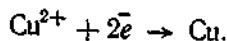
ності гідратованих іонів →

трони. На аноді протікає процес окислення. На електродах і в розчині хімічні реакції відбуваються за допомогою електричного струму.

Розглянемо електроліз водного розчину хлориду міді (II) з вугільними електродами (рис. 14). У водному розчині хлорид міді (II) дисоціює на іони:



Під час пропускання через цей розчин постійного електричного струму катіони міді Cu^{2+} рухаються до катода, а аніони хлору Cl^- — до анода. На катоді має місце надлишок електронів. Катіони міді захоплюють з катода електрони, відновлюються та перетворюються на електронейтральні атоми міді:



Анод заряджений позитивно. Іони хлору на аноді віддають електрони, окислюються та перетворюються на електронейтральні атоми хлору, які утворюють молекули:

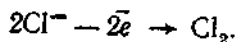
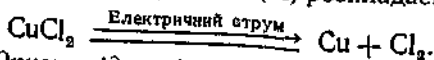


Рис. 14. Електроліз розчину хлориду міді (II)

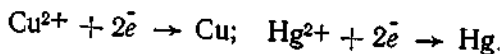
Катод вкривається червоним шаром міді, а біля анода виділяється газоподібний хлор, який легко визначити за запахом. Таким чином, під дією електричного струму хлорид міді (II) розкладається на мідь і хлор:



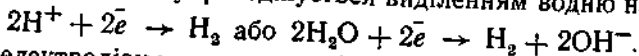
Визначення. Окисно-відновні реакції, що відбуваються на електродах під час пропускання електричного струму через розчин або розплав електроліту, називаються електролізом.

Багато факторів (густина струму на електродах, матеріал електродів, природа розчинника, концентрація іонів у розчині та ін.) впливають на процес і кінцеві продукти електролізу.

Процеси, що відбуваються на катоді. Під час електролізу водних розчинів солей металів, які в ряду стандартних електродних потенціалів знаходяться після водню, на катоді виділяється метал:



Електроліз водних розчинів солей металів, що в ряду стандартних електродних потенціалів розташовані перед марганцем (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Ba, Mg, Al), супроводжується виділенням водню на катоді:

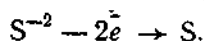
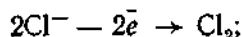


Під час електролізу водних розчинів солей металів, які в ряду стандартних електродних потенціалів знаходяться між алюмінієм і воднем, на катоді одночасно виділяються метал і водень.

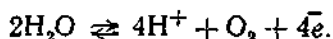
Якщо в розчині знаходяться катіони кількох металів, під час електролізу першими відновлюються катіони металу, який має більші значення електродного потенціалу. Наприклад, під час електролізу розчину, що містить катіони міді (II), ртуті (II) та срібла першою буде виділятися ртуть, другим — срібло і останньою — мідь.

Процеси, що відбуваються на аноді. Аноди бувають *нерозчинні та розчинні*. Нерозчинні аноди виготовляють здебільшого з вугілля або платини, розчинні — з цинку, міді, нікелю та інших металів.

Під час електролізу на нерозчинному аноді відбувається окислення аніонів кислот або гідроксид-іонів. Так, електроліз водних розчинів солей безкисневих кислот (HCl, HBr, HI, HCN, HSCN, H₂S та ін.) супроводжується окисленням аніонів цих кислот:



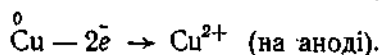
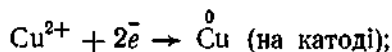
Під час електролізу водних розчинів солей кисневмісних кислот (HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄ та ін.) на нерозчинному аноді виділяється кисень:



Електроліз водних розчинів солей на розчинному аноді супроводжується його окисленням:



Іони металу Meⁿ⁺ переходять у розчин, анод розчиняється. Наприклад, під час електролізу водного розчину сульфату міді (II) з мідним анодом анод розчиняється, а на катоді виділяється чиста мідь:



Використання. Електроліз використовують для одержання найбільш активних металів — натрію, калію, кальцію, магнію, а також алюмінію та найактивніших неметалів — водню, фтору, хлору, кисню; лугів — KOH та NaOH.

За допомогою електролізу очищають одержані метали (рафінування), вкривають метал шаром іншого металу (нікелювання, хромування, золочення). Покриття виробів нікелем, хромом, золотом не лише надає їм гарного вигляду, але й запобігає хімічному руйнуванню (корозії).

Електроліз використовують для зняття точних копій з рельєфних виробів. Копіювання рельєфних виробів за допомогою електролізу називають гальванопластиком. Гальванопластику відкрив російський вчений Б. Якобі (1801—1874) у 1837 р.

7.6. ТЕПЛОВИЙ ЕФЕКТ ХІМІЧНОЇ РЕАКЦІЇ

Під час хімічних реакцій одні хімічні зв'язки розриваються, інші утворюються. Утворення хімічних зв'язків супроводжується виділенням певної кількості енергії, розрив — поглинанням. Залежно від співвідношення цих величин в результаті реакції виділяється або поглинається енергія.

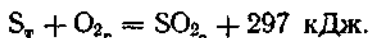
Енергія, яка виділяється або поглинається під час хімічних реакцій, називається хімічною енергією. Хімічна енергія може перетворюватися на теплову, променеву, механічну або електричну і навпаки.

Визначення. *Кількість енергії, що виділяється або поглинається під час хімічної реакції, називається тепловим ефектом реакції.* Позначення: ΔH (вимова: дельта аш).

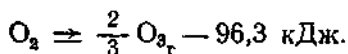
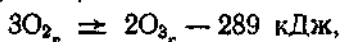
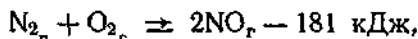
Тепловий ефект реакції визначають щодо 1 моля однієї з реагуючих речовин за стандартних умов: температура 25 °С (або 298,15 К) і тиск 101 325 Па (або 101,3 кПа). Одиниця вимірювання теплового ефекту — кДж · моль⁻¹.

Тепловий ефект реакції — це молярна величина. Він обумовлений різницею енергій хімічних зв'язків, які розриваються і утворюються. Тому він може бути додатним (теплота виділяється) або від'ємним (теплота поглинається). Залежно від знаку ефекту реакції поділяють на екзотермічні та ендотермічні.

Екзотермічні реакції. *Реакції, які супроводжуються виділенням енергії, називаються екзотермічними.* У рівняннях екзотермічних реакцій тепловий ефект позначається зі знаком плюс:



Ендотермічні реакції. *Реакції, які супроводжуються поглинанням енергії, називаються ендотермічними.* У рівняннях ендотермічних реакцій тепловий ефект позначається зі знаком мінус:



Визначення теплових ефектів реакції є предметом хімічної науки — термохімії. *Рівняння, в яких визначено тепловий ефект реакції, називаються термохімічними.* У цих рівняннях вказують агрегатний стан речовин (твердий — т, газоподібний — г, рідкий — р).

Розрахунки за термохімічними рівняннями. У розрахунках за термохімічними рівняннями слід пам'ятати, що кількість теплоти, яка вказана в цьому рівнянні, відповідає його стехіометрії. Тепловий ефект відповідає 1 молю реагуючої речовини.

Приклад 1. Рівняння горіння сірки в кисні: $S_r + O_{2r} \rightleftharpoons SO_{2r} + 297 \text{ кДж}$. Визначимо масу сірки та об'єм кисню за нормальних умов, якщо під час їх взаємодії виділилося 594 кДж теплоти.

Дано: $S_r + O_{2r} \rightleftharpoons SO_{2r} + 297 \text{ кДж}$. $Q = 59,4 \text{ кДж}$. $m(S) = ?$
 $V(O_2) = ?$

Рішення:

1) згідно з рівнянням реакції 297 кДж відповідає 1 моль S та 1 моль O_2 , 59,4 кДж — ν ,

$$\nu = \frac{59,4 \text{ кДж} \cdot 1 \text{ моль}}{294 \text{ кДж}} = 0,2 \text{ моль};$$

2) $m(S) = \nu \cdot M = 0,2 \text{ моль} \cdot 32 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{моль}^{-1} = 6,4 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$;

3) $\nu(O_2) = \nu(S) = 0,2 \text{ моль}$; $V(O_2) = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \times 0,2 \text{ моль} = 4,48 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$.

Відповідь: маса сірки — $6,4 \cdot 10^{-3} \text{ кг}$, об'єм кисню — $4,48 \times 10^{-3} \text{ м}^3$.

Приклад 2. За термохімічним рівнянням згорання водню в кисні $2H_{2r} + O_{2r} \rightleftharpoons 2H_2O_p + 571 \text{ кДж}$ розрахуємо тепловий ефект згорання водню.

Дано: $2H_{2r} + O_{2r} \rightleftharpoons 2H_2O_p + 571 \text{ кДж}$. $\Delta H = ?$

Рішення: 2 моль H_2 — 571 кДж; 1 моль H_2 — ΔH ; $\Delta H = 571 \text{ кДж}/2 = 285,5 \text{ кДж}$.

Відповідь: тепловий ефект згорання водню в кисні дорівнює 285,5 кДж.

Приклад 3. За наведеним термохімічним рівнянням згорання водню в кисні розрахуємо кількість теплоти, що виділяється під час згорання водню об'ємом 13,44 л (за нормальних умов) і під час утворення води об'ємом 1 л.

Дано: $2H_{2r} + O_{2r} \rightleftharpoons 2H_2O_p + 571 \text{ кДж}$; $V(H_2)_{н.у} = 13,44 \text{ л}$.

$V(H_2O)_p = 1 \text{ л}$. $Q = ?$

Формули: $\nu(H_2)_r = V/V_m$; $V_{m_r} = 22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$; $V_m(H_2O)_p = 18 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$

Рішення:

$$1) \nu(H_2) = \frac{13,44 \text{ л}}{22,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}} = 0,6 \text{ моль};$$

2) згідно з рівнянням реакції

2 моль H_2 — 571 кДж

0,6 моль — x ;

$$x = \frac{0,6 \text{ моль} \cdot 571 \text{ кДж}}{2 \text{ моль}} = 171,3 \text{ кДж};$$

$$3) \nu(H_2O) = \frac{1 \text{ л}}{18 \cdot 10^{-3} \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}} = \frac{1}{18} \text{ моль};$$

4) згідно з рівнянням реакції

2 моль $H_2O \rightarrow 571 \text{ кДж}$

$$1/18 - x;$$

$$x = \frac{1 \text{ моль} \cdot 571 \text{ кДж}}{18 \cdot 2 \text{ моль}} = 15,86 \text{ кДж.}$$

Відповідь: під час згоряння водню об'ємом 13,44 л виділяється 171,3 кДж теплоти; під час утворення води об'ємом 1 л виділяється 15,86 кДж теплоти.

7.7. ШВИДКІСТЬ ХІМІЧНИХ РЕАКЦІЙ

Хімічна реакція — це процес. Будь-який процес характеризується швидкістю.

Визначення. Швидкість гомогенної реакції, що відбувається в замкненому об'ємі, — це фізична величина, що визначається зміною концентрацій реагуючих речовин за одиницю часу.

Позначення: v або r (вимова: ве або ер). Одиниці вимірювання: моль/(л · с), або моль · л⁻¹с⁻¹ (вимова: моль на літр-секунду, або моль-літр у мінус першому степені секунда в мінус першому степені).

Визначальне рівняння середньої швидкості реакції $aA + bB \rightleftharpoons dD$:

$$v = \frac{\Delta c_i}{\Delta t} = - \frac{\Delta c(A)}{a \Delta t} = - \frac{\Delta c(B)}{b \Delta t} = \frac{\Delta c(D)}{d \Delta t},$$

де a, b, d — стехіометричні коефіцієнти; Δc_i — зміна концентрації певного компонента реакції (A, B, D) за проміжок часу Δt .

Швидкість хімічної реакції — величина додатна. Коли в рівнянні швидкості хімічної реакції враховуються зміни концентрації реагуючих речовин, у його правій частині ставлять знак мінус, тому що концентрації цих речовин зменшуються. Коли в рівнянні враховується зміна концентрацій речовин, які утворюються, в правій його частині ставлять знак плюс, оскільки концентрації речовин збільшуються.

Залежність швидкості від різних факторів. Вплив природи реагуючих речовин. Сполуки з іонним або ковалентним полярним зв'язком у водних розчинах дисоційовані і тому взаємодіють між собою дуже швидко. Швидкість взаємодії сполук з неполярним зв'язком різна і залежить від їх хімічних властивостей. Наприклад, реакція водню з фтором протікає дуже швидко (з вибухом) за кімнатної температури, а реакція водню з іодом відбувається повільно під час нагрівання.

Вплив стану реагуючих речовин. Швидкість хімічної реакції залежить від площі зіткнення реагуючих речовин. Чим більша площа, тим вища швидкість реакції. Щоб збільшити площу контакту між реагуючими речовинами, тверді речовини подрібнюють, рідкі перетворюють на пару.

Вплив концентрації реагуючих речовин. Чим більше часток реагуючих речовин знаходиться в одиниці об'єму, тим

частіше відбуваються зіткнення між ними і тим вищою є швидкість реакції (хоч і не кожне зіткнення призводить до взаємодії).

Норвезькі вчені К. Гульдберг (1836—1900) та П. Вааге (1833—1900) у 1867 р. сформулювали закон діючих мас для реакції, яка відбувається внаслідок попарних зіткнень між молекулами.

Формулювання закону: *швидкість хімічної реакції прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин, якщо реакція відбувається в результаті попарних зіткнень молекул.*

У реакції $aA + bB = dD$ цей закон описується кінетичним рівнянням:

$$v = k_1 c^a(A) c^b(B),$$

де $c(A)$ і $c(B)$ — молярні концентрації речовин A і B ; a і b — стехіометричні коефіцієнти в хімічному рівнянні; k — константа швидкості реакції.

Якщо $c(A) = c(B) = 1$, то $v = k$. Константа швидкості k дорівнює швидкості реакції при концентраціях реагуючих речовин 1 моль/л. Вона залежить від температури та природи реагуючих речовин і не залежить від їх концентрацій.

У гетерогенних реакціях у вираз швидкості реакції входять концентрації тільки тих речовин, які знаходяться в газовій фазі або розчині. Наприклад, кінетичне рівняння реакції горіння магнію $2Mg + O_2 \rightleftharpoons 2MgO$ буде мати такий вигляд:

$$v = kc(O_2) = kp_1(O_2),$$

де p_1 — парціальний тиск кисню.

Вплив температури. Швидкість хімічної реакції під час збільшення температури зростає згідно з правилом Вант-Гоффа, яке визначається рівнянням:

$$\frac{v(t_2)}{v(t_1)} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

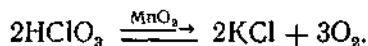
де $v(t_1)$ і $v(t_2)$ — швидкості реакції при зазначених температурах t_1 і t_2 ; γ — температурний коефіцієнт швидкості реакції (вимова: гамма).

За правилом Вант-Гоффа підвищення температури на кожні 10 °C призводить до зростання швидкості більшості реакцій в два — чотири рази.

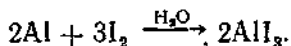
Великий вплив температури на швидкість хімічної реакції пояснює теорія активації. Згідно з цією теорією лише активні молекули вступають у хімічну взаємодію, оскільки мають достатню енергію для здійснення реакції. Щоб зробити неактивні молекули активними, їм треба надати додаткової енергії, наприклад нагріти. Цей процес називається *активацією*. Енергія, яку слід надати одному молю реакуючої речовини, щоб усі її молекули стали активними, називається *енергією активації реакції*. Її позначають через A або E і вимірюють у кДж/моль. Підвищення температури збільшує число активних молекул у системі, і швидкість хімічної реакції зростає.

7.8. КАТАЛІЗ І КАТАЛІЗАТОРИ.

Швидкість хімічної реакції змінюється за наявності деяких речовин. Наприклад, швидкість реакції розкладу хлорату калію (бертолетової солі) збільшує оксид марганцю (IV) MnO_2 :



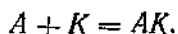
Швидкість реакції сполучення алюмінію з йодом зростає за наявності води:



Визначення. Речовини, які змінюють швидкість реакції, але не входять до складу продуктів реакції, називають каталізаторами. Зміна швидкості хімічної реакції за наявності каталізаторів — це каталіз. Реакції, швидкість яких можна змінити за допомогою каталізаторів, називають каталітичними.

Кількість каталізатора, що вводять в систему, як правило, набагато менша за кількість реагуючих речовин. Каталізатор може змінювати швидкість реакції в багато разів.

Механізм каталізу. Вважається, що каталізатор утворює з однією з реагуючих речовин проміжну активну нестійку сполуку, яка розкладається в процесі реакції. Наприклад, реакція між речовинами A і B протікає повільно. Внаслідок взаємодії каталізатора K з речовиною A утворюється активна нестійка проміжна сполука AK :



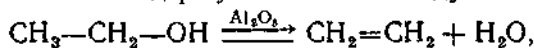
Ця сполука легше і швидше взаємодіє з речовиною B , ніж A з B :



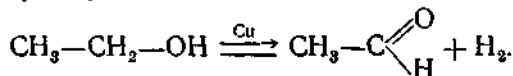
У результаті утворюється речовина AB і каталізатор у вільному стані.

Класифікація каталізаторів. Розрізняють кілька груп каталізаторів.

Специфічні та універсальні каталізатори. Дія деяких каталізаторів специфічна: каталізатор, який прискорює одну реакцію, буває зовсім неефективним для іншої. Каталізатор може змінювати не лише швидкість хімічної реакції, але й її механізм. З однієї речовини, використовуючи різні каталізатори, можна одержати різні продукти реакції. Наприклад, з етилового спирту за наявності оксиду алюмінію одержують етилен і воду:

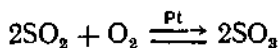


за наявності порошку міді — водень і оцтовий альдегід:

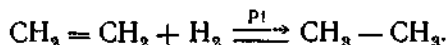


Існують каталізатори з груповою специфічністю. Ці каталізатори прискорюють однотипні реакції. Наприклад, оксид ванадію (V) V_2O_5 прискорює реакцію окислення таких речовин, як SO_2 , NH_3 та ін.

Якщо один і той же каталізатор змінює швидкість різних реакцій, його називають універсальним. Так, платина як універсальний каталізатор використовується в багатьох реакціях, наприклад у реакціях оксиду сірки (IV) з киснем:



і етилену з воднем:



Гомогенні та гетерогенні каталізатори. Розрізняють гомогенний та гетерогенний каталізи. Під час гомогенного каталізу каталізатор знаходиться в тому ж агрегатному стані, що й реагуюча речовина (газоподібному або рідкому).

У разі гетерогенного каталізу каталізатор перебуває в іншому агрегатному стані, наприклад каталізатор — тверда речовина, а реагуючі речовини — гази.

Під час гетерогенного каталізу реакції відбуваються на поверхні каталізатора, тому їх швидкість залежить від площі та властивостей цієї поверхні. Каталізатор абсорбує молекули реагуючих сполук і збільшує їх активність.

Каталітичні отрути. Речовини, які зменшують або пригнічують активність каталізаторів, називають каталітичними отрутами. Каталітичні отрути утворюють з каталізаторами малоактивні або неактивні сполуки.

Застосування каталізу. Каталіз широко використовують в багатьох технологічних процесах, особливо в хімічній промисловості (у виробництві аміаку, азотної та сірчаної кислот, органічному синтезі).

Швидкість багатьох хімічних реакцій, що відбуваються в живих організмах, регулюється біологічними каталізаторами — ферментами (особливими білковими молекулами).

7.9. ХІМІЧНА РІВНОВАГА ТА УМОВИ ЇЇ ЗМІЩЕННЯ

Оборотність хімічних реакцій. Хімічні реакції бувають необоротні та оборотні. Реакції, які перебігають в одному напрямку до повної втрати однієї з реагуючих сполук, є необоротними. Реакції, що за однакових умов протікають у протилежних напрямках, — оборотні.

Так, реакція між міддю та концентрованою азотною кислотою є необоротною:



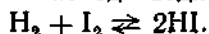
Ця реакція іде лише в одному напрямку.

Під час пропускання оксиду азоту (IV) через розчин нітрату міді (II) металічна мідь та азотна кислота не утворюються.

Взаємодія водню з йодом може бути прикладом оборотної реакції:



Хімічна рівновага. Розглянемо встановлення хімічної рівноваги на прикладі оборотної реакції взаємодії водню з йодом:



Кінетичне рівняння швидкості прямої реакції:

$$v = k_1 c(\text{H}_2) c(\text{I}_2).$$

Кінетичне рівняння швидкості зворотної реакції:

$$v = k_2 c^2(\text{HI}).$$

На початку оборотної реакції швидкість прямої більша, ніж зворотної $v_{\text{пр}} > v_{\text{зв}}$. Далі зі зниженням концентрації вихідних сполук і підвищенням концентрації продукту реакції швидкість прямої реакції зменшується, а зворотної — зростає. Через деякий час швидкості прямої та зворотної реакцій стануть однаковими $v_{\text{пр}} = v_{\text{зв}}$, отже реакція перебуває у стані хімічної рівноваги.

Стан оборотної реакції, у якому швидкості прямої та зворотної реакцій однакові, називається хімічною рівновагою.

Хімічна рівновага — це динамічна рівновага (пряма та зворотна реакції не зупиняються, а протікають з однаковою швидкістю).

У стані рівноваги число молекул HI, що утворюються і розкладаються за одиницю часу, однаково.

Рівноважні концентрації. Концентрації компонентів реакції в стані рівноваги називаються рівноважними. Рівноважні концентрації за умов даної рівноваги незмінні. Вони позначаються квадратними дужками []. Тоді кінетичне рівняння швидкості прямої реакції в стані рівноваги має вигляд $v_{\text{пр}} = k_1 [\text{H}_2] [\text{I}_2]$; зворотної — $v_{\text{зв}} = k_2 [\text{HI}]^2$.

Константа рівноваги. Стан хімічної рівноваги характеризується константою рівноваги. Константа рівноваги K — це відношення констант швидкостей прямої та зворотної реакцій:

$$K = k_1/k_2.$$

У розглянутій оборотній реакції

$$k_1 [\text{H}_2] [\text{I}_2] = k_2 [\text{HI}]^2;$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[\text{HI}]^2}{[\text{H}_2] [\text{I}_2]}.$$

У загальному вигляді оборотна реакція описується рівнянням



Визначальне рівняння константи рівноваги:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}.$$

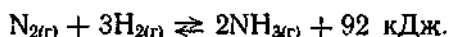
Константа рівноваги залежить від температури та природи реагуючих речовин, але не залежить від концентрації компонентів реакції (порівняйте з константами швидкості реакцій). Числове значення константи рівноваги характеризує вихід реакції. При $K \gg 1$ вихід реакції великий, при $K < 1$ — малий.

Зміщення хімічної рівноваги. За постійних зовнішніх умов (незмінних температурі, тиску, концентрації реагентів) рівновага оборотної реакції може зберігатися дуже довго. Вона порушується, якщо змінюється температура, концентрації реагентів, тиск (для деяких газоподібних систем), тому що швидкості прямої та зворотної реакцій стають нерівними. Через деякий час швидкості прямої та зворотної реакцій знову набувають однакових значень. Встановлюється нова рівновага, при якій рівноважні концентрації реагентів будуть іншими.

У 1884 р. французький вчений Ле Шательє (1850—1936) виявив закономірність впливу зовнішніх умов на рівновагу оборотних хімічних реакцій — принцип зміщення рівноваги (принцип Ле Шательє).

Принцип формулюється так: *якщо умови, за яких система знаходиться в рівновазі, змінити, рівновага зміщується в напрямку процесів, які протидіють цій зміні.*

Розглянемо зміщення хімічної рівноваги за змін концентрації реагуючих сполук, температури та тиску на прикладі реакції синтезу аміаку з азоту та водню:



Вплив концентрації. У разі збільшення концентрації азоту або водню рівновага буде зміщуватися у бік зменшення цих концентрацій, тобто в напрямку утворення аміаку.

Вплив температури. З термохімічного рівняння оберненої реакції синтезу аміаку з азоту та водню видно, що пряма реакція екзотермічна, а зворотна (розклад аміаку) — ендотермічна. Тому при збільшенні температури рівновага буде зміщуватися в бік зворотної (ендотермічної) реакції, яка протидіє підвищенню температури. У разі зниження температури рівновага буде зміщуватися в бік прямої (екзотермічної) реакції, яка протидіє охолодженню.

Отже, під час підвищення температури рівноважної системи рівновага зміщується в бік ендотермічної реакції, а під час зниження — в бік екзотермічної.

У реакціях, які протікають без теплових ефектів, зміна температури не викликає зміщення рівноваги. У цьому випадку підвищення температури призводить лише до більш швидкого встановлення рівноваги.

Вплив тиску. Зміна тиску зміщує рівновагу системи, якщо реакція йде між газами і при цьому змінюються об'єми газоподібних речовин. Наприклад, пряма реакція синтезу аміаку ($\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{NH}_3$) протікає зі зменшенням об'єму газоподібних речовин (тобто

в замкнутому реакторі тиск теж знижується), а зворотна ($2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$) — зі збільшенням їх об'єму, а отже, з підвищенням тиску в замкнутому реакторі. Тому зростання тиску зміщує рівновагу в бік прямої реакції і протидіє перебігу зворотної реакції.

Підвищення тиску зміщує рівновагу системи в бік утворення менших об'ємів, а зменшення — в бік утворення більших об'ємів. Якщо в процесі оборотної реакції об'єми газоподібних речовин не змінюються, то зміна тиску не впливає на стан рівноваги системи. Наприклад, у реакції: $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ під дією тиску рівновага не зміщується.

Вплив каталізатора. Каталізатори не зміщують хімічну рівновагу, тому що вони однаково впливають на швидкість прямої та зворотної реакцій. За наявності каталізаторів рівновага встановлюється швидше.

Завдяки застосуванню принципу Ле Шательє до оборотних реакцій можна керувати хімічними процесами.

Розрахункові задачі. Приклад 1. Вихідні концентрації азоту та водню в суміші становили 2 моль/л. Через 1 год за певної температури концентрація азоту дорівнювала 1,75 моль/л. Розрахуємо: а) як зміниться концентрація водню; б) концентрацію аміаку; в) середню швидкість реакції; г) як зміниться швидкість реакції при збільшенні тиску в десять разів.

Дано: $c_1(\text{N}_2) = c_1(\text{H}_2) = 2$ моль/л, $t = 1$ год = 3600 с. $c_2(\text{N}_2) = 1,75$ моль/л, $p_2 : p_1 = 10$.

$c_2(\text{H}_2) = ?$ $c(\text{NH}_3) = ?$ $v_1 = ?$ $v_2 = ?$

Рівняння реакції: $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$.

Визначальне рівняння:

$$v = -\frac{\Delta c(\text{N}_2)}{\Delta t} \quad \text{або} \quad v = -\frac{\Delta c(\text{H}_2)}{3\Delta t} \quad \text{або} \quad v = \frac{\Delta c(\text{NH}_3)}{2 \cdot \Delta t}$$

Розв'язання:

1) зміна концентрації азоту становить:

$$\Delta c(\text{N}_2) = -(2 - 1,75) = -0,25 \text{ моль/л};$$

2) зміна концентрації водню становить:

$\Delta c(\text{H}_2) = 3\Delta c(\text{N}_2) = (-0,25) \cdot 3 = -0,75$ моль/л, оскільки за рівнянням реакції $\nu(\text{N}_2) : \nu(\text{H}_2) : \nu(\text{NH}_3) = \Delta c(\text{N}_2) : \Delta c(\text{H}_2) : \Delta c \times (\text{NH}_3) = 1 : 3 : 2$;

3) концентрація водню, що встановилася через 1 год: $c_2(\text{H}_2) = 2 - 0,75 = 1,25$ (моль/л);

$$4) \text{ швидкість реакції: } v = -\frac{\Delta c(\text{N}_2)}{\Delta t} = -\frac{\Delta c(\text{H}_2)}{3 \cdot \Delta t} = \frac{\Delta c(\text{NH}_3)}{2 \cdot \Delta t} = -\left(\frac{-0,25 \text{ моль/л}}{3600 \text{ с}}\right) = -\left(\frac{-0,75 \text{ моль/л}}{3 \cdot 3600 \text{ с}}\right) = \frac{0,5 \text{ моль/л}}{2 \cdot 3600 \text{ с}} = 6,94 \times 10^{-5} \text{ моль/л} \cdot \text{с};$$

5) зі збільшенням тиску в десять разів концентрація кожної вихідної речовини також зростає в десять разів, а швидкість реакції

в) рівноважна концентрація Cl_2 дорівнює:

$$[\text{Cl}_2] = c_0(\text{Cl}_2) - \Delta c(\text{Cl}_2) = 0,09 - 0,08 = 0,01 \text{ моль/л};$$

г) рівноважна концентрація COCl_2 становить:

$$[\text{COCl}_2] = \Delta c(\text{COCl}_2) = 0,08 \text{ моль/л};$$

$$2) K = \frac{[\text{COCl}_2]}{[\text{CO}][\text{Cl}_2]} = \frac{0,08}{0,2 \cdot 0,01} = 40.$$

Відповідь: $K = 40$.

8. РОЗЧИНИ

8.1. ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ТЕОРІЇ РОЗЧИНІВ

Визначення. *Розчин* — це гомогенна система, яка складається з двох або більше компонентів: розчинника, розчинених речовин і продуктів їх взаємодії.

Гомогенність розчинів обумовлена тим, що під час їх утворення внаслідок взаємодії з розчинником розчинена речовина подрібнюється до молекулярного або атомного рівня, тобто розміри часток розчиненої речовини, розподілених між молекулами розчинника, не перевищують 10^{-9} м. Такі розчини називаються *істинними*. Розчини, в яких частки розчиненої речовини мають розмір від 10^{-9} м до 10^{-7} м є *колоїдними*, а більше 10^{-7} — *грубодисперсними*. Істинні розчини прозорі, легко проходять через фільтр.

Розчини бувають *рідкими, твердими та газоподібними*. Прикладами рідких розчинів є розчини солей, цукру та спирту у воді, йоду в спирті та ін., твердих — сплави (розчини одного або кількох металів у іншому). Газоподібними розчинами є повітря та інші суміші газів.

Теплові ефекти під час розчинення. Утворення багатьох розчинів супроводжується тепловими ефектами. Так, під час розчинення у воді лугів або кислот теплота виділяється, а під час розчинення багатьох солей — поглинається. Чому це відбувається?

Д. Менделєєв створив гідратну теорію розчинів, яка пояснює хімічну природу процесу розчинення. Згідно з цією теорією під час розчинення утворюються сольвати — нестійкі хімічні сполуки розчиненої речовини з розчинником (у разі водних розчинів — гідрати). Гідратна теорія розчинів Д. Менделєєва та електrolітичної дисоціації Арреніуса є основою сучасної теорії розчинів.

Сучасна теорія розчинів розглядає розчинення як сукупність таких процесів: 1) взаємодія розчинника з частками розчиненої сполуки — *сольватація*; 2) руйнування структури розчиненої речовини —

руйнування кристалічних ґраток — іонізація; 3) розподіл сольватованих часток у об'ємі розчинника — дифузія.

Перший процес — утворення зв'язків — супроводжується виділенням теплоти (позитивний тепловий ефект). Другий — руйнування зв'язків — відбувається з поглинанням теплоти (негативний тепловий ефект). Залежно від співвідношення значень цих теплових ефектів процес розчинення речовини може бути екзо- або ендотермічним.

Кристалогідрати. Підтвердженням існування процесу сольватації є утворення кристалогідратів. Так, під час розчинення білого сульфату міді (II) CuSO_4 у воді утворюється розчин синього кольору. Якщо його обережно випарувати, залишається кристали синього кольору, до складу яких входять CuSO_4 і вода в співвідношенні 1 моль CuSO_4 : 5 моль H_2O . У разі більш інтенсивного нагрівання кристалів виділяється вода і залишається порошок білого кольору — сульфат міді (II).

Кристалічні речовини, до складу яких входить певне число молекул води (кристалізаційна вода), називають кристалогідратами. Приклади кристалогідратів: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ — мідний купорос, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ — залізний купорос, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ — гіпс, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ — глаубєрова сіль тощо.

Доказом реальності процесу дифузії є рівномірне забарвлення розчинів під час розчинення забарвлених речовин.

Розчинення є фізико-хімічним процесом. Розчини мають властивості механічних сумішей і хімічних сполук (табл. 25). Виняток становлять газоподібні розчини, які є механічними сумішами.

8.2. РОЗЧИННІСТЬ

Насичені та ненасичені розчини. Є речовини, які зміщуються між собою в будь-яких співвідношеннях, наприклад вода та етиловий спирт. Тверді речовини, більшість газів і рідких речовин розчиняються у воді в певних співвідношеннях. Так, при 20°C у воді масою 100 г може розчинитися сульфат міді (II) CuSO_4 , маса якого не перевищує 20,7 г.

Розчин, у якому речовина більше не розчиняється за даної температури, називається насиченим. Наприклад, у воді масою 100 г при $T = 20^\circ\text{C}$ розчиняється хлорид натрію масою 36 г. Більше хлориду натрію в цьому розчині розчинитися не може, тобто маємо насичений розчин.

Таблиця 25. Властивості механічних сумішей, розчинів і хімічних сполук

Системи	Склад	Наявність теплового ефекту під час утворення	Можливість виділення компонентів фізичними методами
Механічні суміші	Змінний	Немає	Можна
Розчини	»	Є	»
Хімічні сполуки	Незмінний	»	Не можна

Розчин, у якому речовина ще може розчинитися за даної температури, називається *ненасиченим*. Наприклад, якщо у воді масою 100 г розчинити хлорид натрію масою 20 г при $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, утвориться *ненасичений розчин*. У цьому розчині за такої ж температури може ще розчинитися хлорид натрію масою 16 г.

Поняття «насичені» і «ненасичені розчини» не слід ототожнювати з поняттям «концентровані» і «розведені розчини». Існує багато мало-розчинних речовин ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaSO_4 тощо), насичені розчини яких мають низьку концентрацію розчиненої речовини.

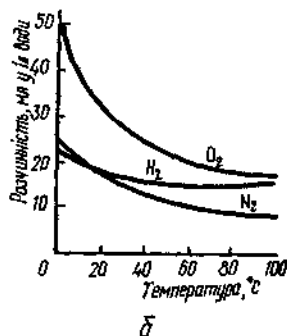
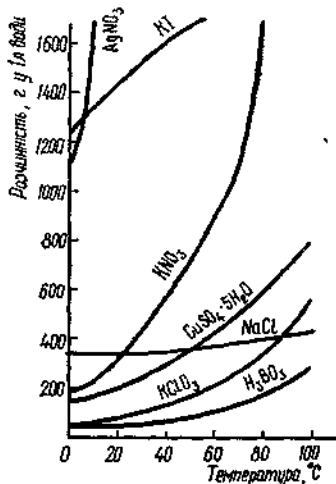


Рис. 15. Залежність розчинності від температури:
а — тверді речовини, б — гази

Здатність речовини, змішуючись з іншою речовиною, утворювати *гомогенні системи*, називається *розчинністю*.

Коефіцієнт розчинності — це маса розчиненої речовини, що за певної температури може розчинитися в певному об'ємі розчинника з утворенням насиченого розчину. Позначення: k_s (вимова: ка ес). Одиниці вимірювання: $\text{г} \cdot \text{л}^{-1}$

Досить часто розчинність твердих та рідких речовин визначають масою речовини, яка може розчинитися в 100 г розчинника за певної температури. Розчинність газів визначають об'ємом газу, який може розчинитися в 1 л розчинника за певної температури.

Залежність розчинності речовин від їх природи. Залежність розчинності речовин від їх природи можна описати емпіричним правилом: подібне розчиняється в подібному. Як правило, речовини іонної природи (солі, луги) або речовини, молекули яких є полярними (кислоти), добре розчиняються у полярних розчинниках, наприклад у воді.

Органічні речовини, молекули яких є полярними (спирти, карбонові кислоти, альдегіди), розчиняються у воді, якщо їх вуглеводневий радикал (гідрофобна частина) невеликий. Зі збільшенням довжини

вуглеводневого радикалу розчинність цих речовин у воді зменшується. Із гомологічного ряду насичених одноатомних спиртів добре розчиняються у воді перші три сполуки: метанол, етанол, пропанол. Із гомологічного ряду насичених карбонових кислот у воді розчиняються всі кислоти до пальмітинової $C_{15}H_{31}COOH$. Це пов'язано з більшою полярністю молекул кислот та більшим числом водневих зв'язків, які утворюють молекули органічних кислот з водою порівняно з спиртами.

Речовини молекулярної неполярної будови добре розчиняються в неполярних або малополярних розчинниках, погано — у воді (йод розчиняється в органічних розчинниках і не розчиняється у воді).

Залежність розчинності від температури. Розчинність більшості твердих речовин з підвищенням температури збільшується. Наприклад, розчинність хлориду натрію $NaCl$ з підвищенням температури зростає незначно, сульфату магнію $MgSO_4$ — більш помітно, а нітрату калію KNO_3 — значно (рис. 15).

Взаємна розчинність рідин зростає з підвищенням температури. Це збільшення триває до того часу, поки температура не досягне значень, за яких рідини змішуються в будь-яких пропорціях.

Розчинність газів, навпаки, зменшується з підвищенням температури. Якщо налити в стакан холодної води і поставити на стіл, через деякий час на його стінках з'являться бульки газу. Це пояснюється тим, що при збільшенні температури розчинність газів у воді зменшилася і вони виділилися.

Залежність розчинності від тиску. Тиск впливає лише на розчинність газів. У разі збільшення тиску їх розчинність зростає, зменшення — знижується. Якщо відкрити пляшку з мінеральною водою, де оксид вуглецю (IV) розчинено за умов підвищеного тиску, тиск у пляшці знизиться, розчинність газу CO_2 зменшиться і він виділиться з розчину — вода ніби закипить.

8.3. СПОСОБИ ВИРАЖЕННЯ СКЛАДУ РОЗЧИНІВ

Склад розчину виражають концентрацією розчиненої речовини або часткою розчиненої речовини (табл. 26).

Концентрація розчиненої речовини. Розрізняють такі концентрації речовини в розчині: молярну, масову, об'ємну.

Молярна концентрація розчиненої речовини — це фізична величина, що визначається відношенням кількості розчиненої речовини до об'єму розчину (див. табл. 26).

Наведемо приклади назв розчинів різної молярної концентрації, моль/л:

1,000 (1 М)	— молярний
2,000 (2 М)	— дволярний
0,100 (0,1 М)	— децилярний
0,200 (0,2 М)	— дводecimalний
0,030 (0,03 М)	— трисантимольний
0,004 (0,004 М)	— чотиримілілярний

Таблиця 26. Виразження складу розчинів

Характеристика	Концентрація			Частка		
	Молярна	Масова	Об'ємна	Молярна	Масова	Об'ємна
Символ Вимова	c Це	ρ Ро	σ Сигма	χ Хі	ω Омега	ϕ Фі
Визначальне рівняння	$c = \frac{v_{\text{реч}}}{V_{\text{розч}}}$	$\rho = \frac{m_{\text{реч}}}{V_{\text{розч}}}$	$\sigma = \frac{V_{\text{реч}}}{V_{\text{розч}}}$	$\chi = \frac{v_{\text{реч}}}{\Sigma v}$	$\omega = \frac{m_{\text{реч}}}{\Sigma m}$	$\phi = \frac{V_{\text{реч}}}{\Sigma V}$
Одиниці ви- мірювання: СІ	моль · м ⁻³	кг · м ⁻³	безрозмірні одиниці	безроз- мірні одиниці	безроз- мірні одиниці	безроз- мірні одиниці
інші	моль · л ⁻¹	г · л ⁻¹ , г · мл ⁻¹ , г · см ⁻³	%	%	%	%

Примітка. $v_{\text{реч}}$, $m_{\text{реч}}$, $V_{\text{реч}}$ — кількість, маса та об'єм розчиненої речовини; $V_{\text{розч}}$ — об'єм розчину; Σv , Σm , ΣV — суми вихідних кількостей, мас та об'ємів компонентів розчинів.

Масова концентрація розчиненої речовини — це фізична величина, що визначається відношенням маси розчиненої речовини до об'єму розчину (див. табл. 26).

Молярна та масова концентрації розчиненої речовини в розчині пов'язані співвідношенням:

$$\rho_{\text{реч}} = \frac{m_{\text{реч}}}{V_{\text{розч}}} = \frac{v_{\text{реч}} \cdot M_{\text{реч}}}{V_{\text{розч}}} = c_{\text{реч}} \cdot M_{\text{реч}}$$

Слід звернути увагу, що масова концентрація речовини позначається тією ж літерою, що й густина. У разі розрахунку масової концентрації речовини в однокомпонентній системі (тобто чистої речовини) ці поняття («масова концентрація» і «густина речовини») збігаються.

Часто поняття «масова концентрація» використовують неправильно, маючи на увазі масову частку речовини в розчині.

Об'ємна концентрація розчиненої речовини — це фізична величина, що визначається відношенням об'єму розчиненої речовини до об'єму розчину (див. табл. 26).

Частка розчиненої речовини. Розрізняють такі частки розчиненої речовини: молярну, масову та об'ємну. Найбільш вживаною є масова частка.

Молярна частка розчиненої речовини — це фізична величина, що визначається відношенням кількості розчиненої речовини до суми кількостей усіх компонентів розчину (див. табл. 26).

Таблиця 27. Густина водних розчинів кислот і основ за температури 20 °С, кг/м³

Масова частка розчиненої речовини, %	H ₂ SO ₄	HNO ₃	HCl	KOH	NaOH	NH ₃	Масова частка розчиненої речовини, %	H ₂ SO ₄	HNO ₃
4	1025	1020	1018	1035	1043	981	54	1435	1334
6	1038	1031	1028	1053	1065	973	56	1456	1345
8	1052	1043	1038	1072	1087	965	58	1477	1356
10	1066	1054	1047	1090	1109	958	60	1498	1367
12	1080	1066	1057	1109	1131	950	62	1520	1377
14	1095	1078	1068	1128	1153	943	64	1542	1387
16	1109	1090	1078	1147	1175	935	66	1565	1396
18	1124	1103	1088	1167	1197	930	68	1587	1405
20	1139	1115	1098	1186	1219	923	70	1611	1413
22	1155	1128	1108	1206	1241	916	72	1634	1422
24	1170	1140	1119	1226	1263	910	74	1657	1430
26	1186	1153	1129	1247	1285	904	76	1681	1438
28	1202	1167	1139	1267	1306	898	78	1704	1445
30	1219	1180	1149	1288	1329	892	80	1727	1452
32	1235	1193	1159	1309	1349	—	82	1749	1459
34	1252	1207	1169	1330	1370	—	84	1769	1466
36	1268	1221	1179	1359	1390	—	86	1787	1472
38	1286	1234	1189	1373	1410	—	88	1802	1477
40	1303	1246	1198	1396	1430	—	90	1814	1483
42	1321	1259	—	1418	1449	—	92	1824	1487
44	1338	1272	—	1441	1469	—	94	1831	1491
46	1357	1285	—	1464	1487	—	96	1836	1495
48	1376	1298	—	1587	1501	—	98	1837	1501
50	1395	1310	—	1501	1525	—	100	1831	1513

Масова частка розчиненої речовини — це фізична величина, що визначається відношенням маси розчиненої речовини до маси всього розчину (див. табл. 26).

Раніше цю величину називали процентною концентрацією розчину. Зараз Міжнародний союз з чистої та прикладної хімії IUPAC рекомендує замість процентної концентрації розчинів використовувати поняття «масова частка розчиненої речовини».

Слід звернути увагу, що ця величина тотожна з масовою часткою речовини в суміші (п. 3.2).

Водні розчини з різною масовою часткою розчиненої речовини мають різну густина (табл. 27).

Об'ємна частка розчиненої речовини — це фізична величина, що визначається відношенням об'єму розчиненої речовини до суми вихідних об'ємів усіх компонентів розчину (див. табл. 26).

Слід звернути увагу, що коли сума вихідних об'ємів усіх компонентів розчинів дорівнює об'єму утвореного розчину, то об'ємна частка тотожна об'ємній концентрації розчину.

11.4. ЗВ'ЯЗОК МІЖ РОЗЧИННІСТЮ, МАСОВОЮ ЧАСТКОЮ І МОЛЯРНОЮ КОНЦЕНТРАЦІЄЮ РЕЧОВИНИ

Розрахунок масової частки і молярної концентрації розчиненої речовини за її розчинності. Слід підкреслити, що розчинність речовини — це маса або об'єм розчиненої речовини в певному об'ємі або масі розчинника. Отже, не можна забувати знаходити масу всього розчину.

Приклад 1. Знайдемо масову частку нітрату калію в його насиченому водному розчині за температури 60 °С.

Рішення: за графіком розчинності (див. рис. 15) знаходимо розчинність KNO_3 у воді за температури 60 °С; вона дорівнює 1100, значить, у воді об'ємом 1 л (тобто масою 1000 г) міститься KNO_3 масою 1100 г; маса всього розчину дорівнює $1000 \text{ г} + 1100 \text{ г} = 2100 \text{ г}$; тепер ми знаємо, що в розчині масою 2100 г міститься KNO_3 масою 1100 г, визначимо масову частку KNO_3 в розчині: $\omega(\text{KNO}_3) = 1100 \text{ г} / 2100 \text{ г} = 0,5238$, або 52,38 %; таким чином, насичений розчин KNO_3 за температури 60 °С — це розчин з масовою часткою KNO_3 52,38 %.

Приклад 2. Знайдемо молярну концентрацію сульфату барію в його насиченому розчині за температури 100 °С, якщо розчинність сполуки за таких умов дорівнює 0,00041 г в 100 г води.

Дано: $k_s(\text{BaSO}_4) = 0,00041 \text{ г} / 100 \text{ г H}_2\text{O}$. $c(\text{BaSO}_4) = ?$

Рівняння:

$$c(\text{BaSO}_4) = \frac{v(\text{BaSO}_4)}{V_{\text{розч}}}; \quad v(\text{BaSO}_4) = \frac{m(\text{BaSO}_4)}{M(\text{BaSO}_4)};$$

$$m(\text{BaSO}_4) = 0,00041 \text{ г}; \quad V_{\text{розч}} = \frac{m_{\text{розч}}}{\rho_{\text{розч}}};$$

$$M(\text{BaSO}_4) = 233 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}; \quad m_{\text{розч}} = m(\text{BaSO}_4) + m(\text{H}_2\text{O}).$$

Рішення:

- 1) $m_{\text{розч}} = 0,00041 \text{ г} + 100 \text{ г} = 100,00041 \text{ г} \approx 100 \text{ г}$;
- 2) оскільки водний розчин солі дуже розведений, можна прийняти, що $\rho_{\text{розч}} = \rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1} = 1000 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$, тоді $V_{\text{розч}} = 100 \text{ г} / (1000 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}) = 0,1 \text{ л}$;

$$3) c(\text{BaSO}_4) = \frac{0,00041 \text{ г}}{233 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot 0,1 \text{ л}} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}.$$

Як бачимо, насичений розчин BaSO_4 є дуже розведеним.

Відповідь: молярна концентрація насиченого за температури 100 °С розчину сульфату барію дорівнює $1,7 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.

Розрахунок мас компонентів розчину та молярної концентрації розчиненої речовини за її масовою часткою.

Приклад 1. Розрахуємо масу хлориду натрію та об'єм води, які треба взяти, щоб приготувати розчин хлориду натрію масою 300 г з масовою часткою солі 5 %.

$m(\text{H}_2\text{SO}_4) = \nu(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = c \cdot V_{\text{розч}} \cdot M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,5 \text{ моль} \times \times \text{л}^{-1} \cdot 0,1 \text{ л} \cdot 98 \text{ г} \cdot \text{моль} = 4,9$;

2) визначимо масу вихідного розчину в $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,6$, що містить H_2SO_4 масою 4,9 г;
з формули (3):

$$m_{\text{розч}} = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{\omega(\text{H}_2\text{SO}_4)} = \frac{4,9 \text{ г}}{0,6} = 8,1 \text{ г};$$

3) визначимо об'єм вихідного розчину H_2SO_4 в формули (5):

$$V_{\text{розч}} = \frac{8,1 \text{ г}}{1,498 \text{ г} \cdot \text{мл}^{-1}} = 5,4 \text{ мл}.$$

Відповідь: необхідно взяти розчин сірчаної кислоти з масовою часткою H_2SO_4 0,6 об'ємом 5,4 мл.

Значення розчинів. У природі, житті та діяльності людини й усіх живих організмів розчини мають важливе значення. Адже засвоєння поживних речовин людиною, тваринами, рослинами пов'язане з процесами розчинення. Усі важливі фізіологічні рідини (кров, лімфа та ін.) є розчинами. Розчини використовуються в гідрометалургії для одержання металів, у хімічній промисловості для виготовлення кислот, лугів, солей, у харчовій промисловості, побуті (приготування їжі, прання, сангігієна).

9. ЕЛЕКТРОЛІТИЧНА ДИСОЦІАЦІЯ

9.1. ДЖЕРЕЛА ВИНИКНЕННЯ ТЕОРІЇ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

Після винаходу в 1800 р. гальванічного елемента італійцем А. Вольта (1745—1827) вчені різних країн почали поглиблено вивчати хімічну дію електричного струму. Англієць В. Нікольсон (1753—1815) і Н. Карлейль (1778—1840) здійснили електроліз води, англієць Г. Деві (1778—1829) у 1803 р. одержав лужні та лужноземельні метали (К, Na, Ba, Ca, амальгами Sr і Mg) електролізом розплавлених лугів і солей.

У 1830 р. англієць М. Фарадей (1791—1867) відкрив закони електролізу. Він ввів терміни, які і зараз широко вживаються (катод і анод, електроліт і неелектроліт, іон, катіон і аніон, електрохімічний еквівалент). Катодом він називав негативно заряджений електрод, анодом — позитивно заряджений електрод, електролітами — речовини, які розкладаються електричним струмом на іони. Однак останнє визначення було помилковим. Катіонами та аніонами він вважав іони, які розряджаються на катоді та аноді.

Швед С. Арреніус (1859—1927) у результаті експериментальних досліджень розробив теорію електролітичної дисоціації, за що йому в 1903 р. було присуджено Нобелівську премію. Він довів, що розклад речовини в розчині на іони відбувається і без дії електричного струму. У цей же час Д. Менделєєв сформулював гідратну теорію розчинів, згідно з якою під час розчинення речовини відбувається сольватація — поєднання молекул розчиненої речовини з молекулами розчинника, внаслідок чого утворюються сольвати (у водних розчинах — гідрати). На перший погляд ці дві теорії здавалися протилежними, але в 1888—1891 рр. вони були об'єднані в одну — сучасну теорію електролітичної дисоціації працями російських вчених І. Каблукова (1857—1942) і В. Кистяковського (1865—1952).

9.2. НАУКОВІ ФАКТИ ТА ПОНЯТТЯ, ЩО ЛЕЖАТЬ В ОСНОВІ ТЕОРІЇ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

Фактами, які передували створенню теорії електролітичної дисоціації, були проходження електричного струму через водні розчини або розплави деяких речовин, відсутність електричної провідності цих речовин у твердому або рідкому стані, а також залежність електричної провідності розчинів від концентрації розчиненої речовини.

Як відомо, провідниками електричного струму є метали в твердому і розплавленому станах. Дистильована вода, тверді солі та луги, безводні кислоти не проводять електричний струм, водні розчини цих солей, кислот і лугів, а також розплавлені солі та основи — проводять. Розведення водних розчинів цих речовин збільшує їх електричну провідність.

У чому полягає причина цих явищ? Якщо порівняти електричну провідність речовин у водному розчині, твердому, рідкому (тобто розплавленому) станах та їх внутрішню будову, можна виявити такі закономірності.

1. Усі тверді речовини неметалічної будови не проводять електричний струм.

2. У рідкому, тобто розплавленому, стані електричний струм, крім металів, проводять речовини з іонним типом хімічного зв'язку — солі, луги. Рідкі речовини з ковалентним типом зв'язку (полярним і неполярним) електричний струм не проводять (неорганічні кислоти, вода, органічні речовини — вуглеводні, спирти, кислоти тощо).

Основними поняттями теорії є «електроліти», «неелектроліти», «електролітична дисоціація», «механізм електролітичної дисоціації», «ступінь електролітичної дисоціації».

Електроліти — це речовини, які під час розчинення у воді (або іншому полярному розчиннику) чи розплавлення розпадаються на іони, і тому їх розчини або розплави проводять електричний струм.

Неелектролітами називаються речовини, які під час розчинення чи розплавлення не розпадаються на іони і тому їх розчини (розплави) не проводять електричний струм.

Електролітична дисоціація — це процес розпаду на іони речовини під час розчинення у воді чи іншому полярному розчиннику або під час розплавлення.

Дисоціація — розпад молекул, іонів, радикалів на частки з меншою масою. Залежно від чинника є дисоціація термічна, фотолітична, радіолітична тощо.

9.3. ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ТЕОРІЇ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

У результаті узагальнення наведених відомостей можна сформулювати такі положення електролітичної дисоціації.

1. Під час розчинення у воді або іншому полярному розчиннику, чи в процесі розплавлення електроліту відбувається електролітична дисоціація — розпад речовини на іони.

2. Електролітичній дисоціації в розчинах підлягають речовини з іонними або ковалентними полярними зв'язками, в розплавах — лише з іонними.

3. Іони у водних розчинах оточені гідратною оболонкою, тобто існують у гідратованому стані.

4. Сильні електроліти у водних розчинах дисоційовані повністю, слабкі — частково.

5. Дисоціація — процес оборотний. У розчинах встановлюється динамічна рівновага між числом молекул або іонних асоціатів, що розпалися на іони і знову утворилися.

6. Електропровідність розчинів та розплавів електролітів зумовлена наявністю в них іонів, що утворилися внаслідок електролітичної дисоціації. Електроліти — це провідники з іонною провідністю.

9.4. МЕХАНІЗМ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

Під час розчинення речовин у полярному розчиннику відбувається сольватація (у воді гідратація) — взаємодія речовини з полярними молекулами розчинника. Полярні молекули води, орієнтовані щодо іонів або полярних молекул, які знаходяться у вузлах кристалічних ґраток розчиненої речовини, і з певною силою, що відповідає значенню діелектричної проникності води, притягують їх до себе. Якщо сила притягання цих іонів (молекул) до молекул води перевищує силу їх міжіонного притягання або притягання атомів у полярній молекулі розчиненої речовини, відбувається іонізація — розпад речовини на

Іони. У результаті сольватації іонна сполука (NaCl , NaOH) переходить у розчин у вигляді сольватованих (гідратованих) іонів (рис. 16).
 З кожним іоном зв'язані одна або кілька молекул розчинника (води). Звичайно молекули розчинника не беруть участі в хімічних реакціях електролітів; у цьому разі їх не враховують, складаючи хімічні рівняння.

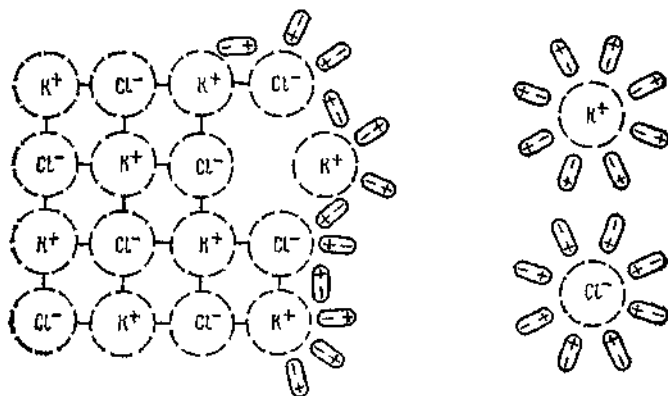


Рис. 16. Розчинення хлориду калію у воді

Полярні молекули (H_2SO_4 , HCl) під час сольватації іонізуються і подібно до іонних сполук переходять у розчин у вигляді сольватованих іонів (рис. 17).

Сполуки з ковалентними неполярними або малополярними зв'язками під дією розчинників не іонізуються і тому їх розчини не проводять електричний струм, вони не є електролітами.

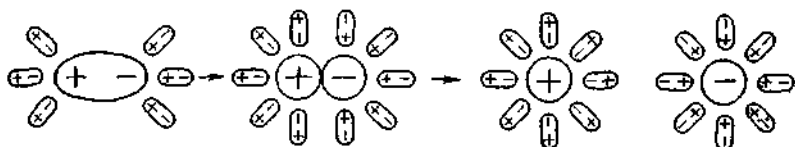
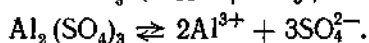
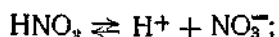
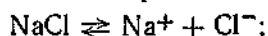


Рис. 17. Дисоціація полярних молекул під час розчинення речовини у воді

Іони відрізняються від нейтральних атомів або молекул наявністю електричного заряду, а також іншими властивостями. Наприклад, металічний натрій бурхливо реагує з водою, а іони натрію не діють на воду. Іони хлору не мають запаху, кольору та інших властивостей газоподібного хлору. Різні властивості атомів та іонів одного й того ж елемента пояснюються відмінністю їх електронної будови.

Кожний електроліт утворює два види іонів: позитивні — катіони та негативні — аніони. Наприклад, NaCl під час розчинення у воді розкладається на натрій-іон Na^+ і хлорид-іон Cl^- , HNO_3 — на водень-

іон H^+ і нітрат-іон NO_3^- тощо. У розчині іони хаотично рухаються. Зустрічаючись, вони притягуються один до одного і утворюють молекули або іонні асоціати. В розчині електроліту встановлюється динамічна рівновага між числом молекул або іонних асоціатів, що розпадаються на іони за одиницю часу і знову утворюються. Цей процес записується у вигляді рівнянь електролітичної дисоціації:



У рівнянні електролітичної дисоціації замість знаку рівності ставиться знак оборотності \rightleftharpoons .

Отже, механізм електролітичної дисоціації — це єдність протилежних процесів: сольватації та іонізації, іонізації та асоціації. У процесі сольватації утворюються нові хімічні зв'язки. Під час іонізації хімічні зв'язки руйнуються. Сольватація є причиною іонізації. Іонізація є наслідком сольватації.

У розплавах іонних речовин причиною руйнування кристалічних ґраток та іонізації речовини є температура — певна для кожної речовини (температура плавлення).

Механізм проходження електричного струму через розчин або розплав електроліту. Електричний струм — це рух заряджених частинок. У металах — речовинах з металічним типом кристалічних ґраток є вільний електронний газ, який у разі подання на метал різниці потенціалів рухається в певному напрямку. Так метали проводять електричний струм. Метали — це речовини з електронною провідністю (провідники першого роду).

У речовинах з іншим типом кристалічних ґраток — іонним, атомним або молекулярним — частки у вузлах ґраток коливаються біля своїх положень рівноваги і не можуть зрушити зі свого місця (навіть під дією електричного струму) доти, доки існують кристалічні ґратки. Під час руйнування кристалічних ґраток електролітів під дією розчинника або високої температури утворюються вільні (в розчинах — сольватовані) іони, які набувають здатності поступально хаотично рухатися. У разі пропускання через розчин або розплав електроліту постійного електричного струму іони рухаються в двох протилежних напрямках: катіони — до негативно зарядженого катода, аніони — до позитивно зарядженого анода.

Розчини електролітів проводять електричний струм внаслідок наявності в них іонів. Електроліти — це речовини з іонною провідністю (провідники другого роду).

Не слід повторювати помилку М. Фарадея, стверджуючи, що електролітична дисоціація відбувається під дією електричного струму. Електролітична дисоціація, тобто розпад на іони, виникає під впливом розчинників або температури. Термічна дисоціація може відбу-

патися під дією електричного струму, фотолітична — квантів світла тощо.

Ступінь електролітичної дисоціації. Відношення числа дисоційованих часток до вихідного числа часток розчиненої речовини за певної температури називається ступенем дисоціації. Позначення: α (альфа), визначальне рівняння: $\alpha = n/N$, де n — число дисоційованих часток, N — вихідне число часток розчиненої речовини.

Ступінь дисоціації вимірюють у частках одиниці або у відсотках. Якщо ступінь дисоціації дорівнює 0,5, або 50 %, значить, половина всіх молекул розкладалася на іони, якщо 1, або 100 % — розклалися усі молекули.

Ступінь дисоціації залежить від природи розчиненого електроліту і розчинника, концентрації розчину, температури. Тому разом із ступенем дисоціації електроліту завжди слід вказувати його концентрацію та температуру. Наприклад, ступінь дисоціації 0,05 М сірчаної кислоти за температури 18 °С дорівнює 58 %.

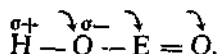
Сильні електроліти. Електроліти, ступінь дисоціації яких навіть у відносно концентрованих розчинах велика (понад 30 %), називають сильними. Сильні електроліти практично повністю дисоціюють на іони в розчинах будь-якої концентрації. Сильними електролітами є більшість солей, кислоти HClO_4 , HNO_3 , H_2SO_4 , HCl , HBr , HI і луги NaOH , KOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Слабкі електроліти. Електроліти, ступінь дисоціації яких навіть у розведених розчинах мала (менша 3 %), називаються слабкими. До них належать переважна більшість органічних і деякі неорганічні кислоти (HClO , H_2S , H_2CO_3 , H_2SiO_3 , HClO_2 та ін.), нерозчинні гідроксиди металів, вода, гідроксид амонію.

Існують ще електроліти середньої сили, ступінь дисоціації яких дещо більший 3 % (H_2SO_3 , H_3PO_4 , HNO_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$), але їх здебільшого відносять до слабких електролітів.

Силу кисневмісних кислот можна визначити за формулою $\text{E}(\text{OH})_m \text{O}_n$. Якщо $n < 2$ — кислота слабка, $n \geq 2$ — сильна.

Зв'язок сили кислоти з числом атомів кисню, що не входять до складу групи OH^- , можна пояснити так. Атом кисню (як більш негативний, ніж атом елемента) притягує до себе спільні електронні пари. У результаті електронна густина від атома кисню в групі OH^- зміщується до атома елемента. Зв'язок між атомами водню та кисню в групі стає більш полярним:



Чим більшим є число атомів кисню, що не входять до групи OH^- , тим полярніший зв'язок між атомами кисню та водню в групі OH^- і сильніша кислота (табл. 28).

Ступінь дисоціації слабких електролітів залежить від їх концентрації в розчині: з розведенням розчинів ступінь дисоціації збільшується.

Таблиця 28. Залежність сили кислоти від числа атомів кисню, що не входять до складу груп OH^-

Кислота	Формула		n	Характер електроліту
	$\text{H}_m \text{EO}_{n+m}$	$\text{E}(\text{OH})_m \text{O}_n$		
Сірчана	H_2SO_4	$\text{S}(\text{OH})_2 \text{O}_2$	2	Сильний
Сірчиста	H_2SO_3	$\text{S}(\text{OH})_2 \text{O}$	1	Слабкий
Азотна	HNO_3	$\text{N}(\text{OH}) \text{O}_2$	2	Сильний
Азотиста	HNO_2	$\text{N}(\text{OH}) \text{O}$	1	Слабкий
Вугільна	H_2CO_3	$\text{C}(\text{OH})_2 \text{O}$	1	»
Ортофосфорна	H_3PO_4	$\text{P}(\text{OH})_3 \text{O}$	1	»
Хлорнуватиста	HClO	$\text{Cl}(\text{OH})$	0	»
Хлориста	HClO_2	$\text{Cl}(\text{OH}) \text{O}$	1	»
Хлорнувата	HClO_3	$\text{Cl}(\text{OH}) \text{O}_2$	2	Сильний
Хлорна	HClO_4	$\text{Cl}(\text{OH}) \text{O}_3$	3	»

Це пояснюється тим, що в розведених розчинах зворотний процес дисоціації — асоціація відбувається повільніше внаслідок меншої імовірності зіткнення іонів у розведених розчинах. Тому згідно з принципом Ле-Шательє рівновага оборотного процесу дисоціації зміщується вправо.

9.5. ВЛАСТИВОСТІ КИСЛОТ, ОСНОВ ТА СОЛЕЙ З ТОЧКИ ЗОРУ ТЕОРІЇ ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОЇ ДИСОЦІАЦІЇ

Як відомо, речовини, що належать до певного класу, — кислоти, основи, солі та ін. мають властивості, характерні для цього класу.

Кислоти виявляють такі загальні властивості: їх розчини кислі на смак, однаково змінюють колір індикаторів, взаємодіють з основами та основними оксидами тощо.

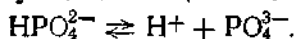
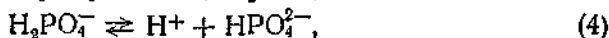
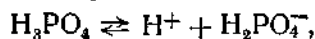
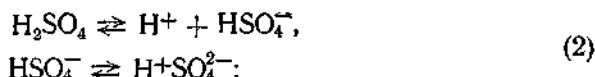
Загальні властивості основ протилежні властивостям кислот — вони взаємодіють з кислотами та кислотними оксидами.

Луги — розчинні у воді основи, характеризуються ще такими загальними властивостями: їх розчини милкі, однаково змінюють колір індикаторів, роз'їдають тваринні та рослинні тканини.

Теорія електролітичної дисоціації пояснює ці явища певним характером електролітичної дисоціації — кислотним (з утворенням катіонів H^+) чи основним (з утворенням аніонів OH^-). Тому з точки зору цієї теорії можна запропонувати такі визначення кислот, основ та солей.

Кислоти — це електроліти, які під час дисоціації утворюють катіони водню (інших катіонів не утворюють):



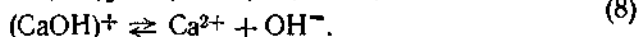
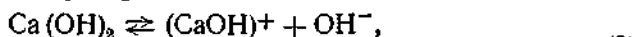
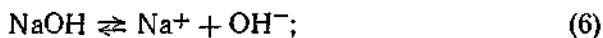


Наголос на відсутності інших катіонів, крім H^+ , зроблено для того, щоб розмежувати поняття «кислоти» та «кислі солі».

Водень-іони у водних розчинах гідратовані. Вони існують у вигляді гідроксоній-іонів H_3O^+ . Але для спрощення їх записують як H^+ .

Загальні властивості розчинів кислот обумовлені саме катіонами водню H^+ . Концентрація цих іонів — кількісна міра кислотності середовища.

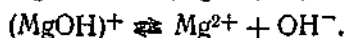
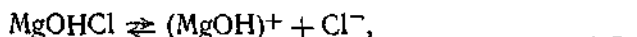
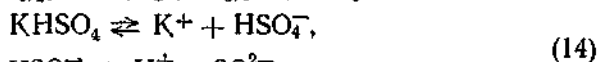
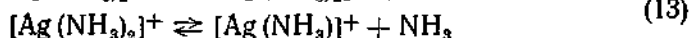
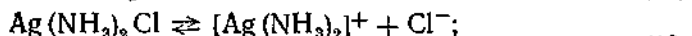
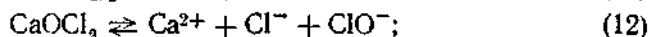
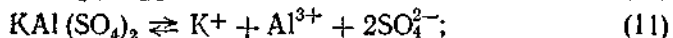
Основи — це електроліти, які під час дисоціації утворюють аніони гідроксид-іона OH^- (інших аніонів не утворюють):



Наголос на відсутності інших аніонів крім OH^- зроблено для розмежування поняття «основи» та «основні солі».

Загальні властивості основ, зокрема розчинів лугів, обумовлені гідроксид-іонами OH^- . Їх концентрація — кількісна міра лужності середовища.

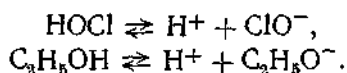
Солі — це електроліти, які під час дисоціації утворюють катіони залишку основи та аніони кислотного залишку:



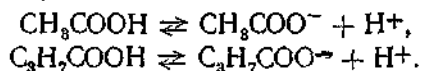
Розчини середніх солей не мають однакових для них іонів, тому не виявляють загальних властивостей, як розчини кислот або лугів.

Теорія електролітичної дисоціації пояснює також кислотний характер дисоціації кисневмісних кислот та спиртів (з відщепленням іонів водню H^+ , а не OH^-); основність кислот взагалі та одноосновність монокарбонових кислот; збільшення сили кислот з підвищенням числа атомів кисню, зв'язаних з атомом неметалу в молекулі кислоти; деякі відмінності властивостей лугів і нерозчинних у воді основ, амфотерність, належність солей до сильних електролітів. Доведемо це.

Електролітичної дисоціації зазнають найбільш полярні зв'язки. У молекулах кисневмісних кислот і спиртів найполярнішими є саме зв'язки атомів водню з киснем, а не елемента з киснем. Приклад розрахунку полярності зв'язків наведено в п. 6.4. Тому під час дисоціації, скажімо, $HOCI$ або C_2H_5OH відщеплюються іони H^+ , а не OH^- , і сполуки виявляють властивості кислот, а не основ:



Основність кислот визначається числом атомів водню, зв'язаних полярними зв'язками з атомами кисню. Саме тому монокарбонові органічні кислоти, незважаючи на велике число атомів водню (більше за одиницю), є одноосновними:



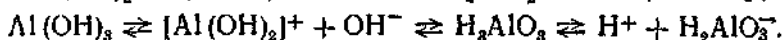
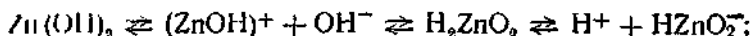
Зв'язки атомів водню в вуглецем у вуглеводневих радикалах є малополярними і дисоціації не підлягають.

З появою в молекулах кислот атомів кисню, зв'язаних з атомом неметалу подвійним зв'язком, полярність зв'язку $O-H$ збільшується внаслідок перерозподілу електронної густини до атома кисню. Саме тому органічні кислоти мають більш виражені кислотні властивості, ніж відповідні спирти, а в рядах $H_2SO_3 - H_2SO_4$ і $HClO - HClO_2 - HClO_3 - HClO_4$ ці властивості посилюються зліва направо.

Луги відрізняються від інших основ ступенем дисоціації. Луги — це сильні розчинні електроліти, які практично повністю дисоціюють на іони. У лугах метали та гідроксид-іони зв'язані іонним зв'язком. Зі зменшенням радіуса атома металу, збільшенням його електронегативності та ступеня окислення полярність зв'язку $Me-O$ в основі знижується, іонний характер зв'язку змінюється на ковалентний, здатність до дисоціації, а отже, сила основ послаблюється. Нерозчинні у воді основи, крім основ f -елементів, є слабкими електролітами. Це — гідроксиди магнію, заліза (II), марганцю (II) тощо. Гідроксид амонію є слабким електролітом внаслідок наявності між іонами NH_4^+ і OH^- водневого зв'язку $N-H \dots O$.

У разі близьких значень полярності зв'язків $Me-O$ і $O-H$ гідроксиди металів виявляють амфотерні властивості, тобто залежно від

іони дисоціюють за кислотним або основним типом:



Прикладом амфоліту є також вода: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Середні солі (прості, змішані та подвійні) як сполуки в іонним зв'язком є сильними електролітами. Вони повністю дисоціюють на іони за одним ступенем — рівняння (9) — (12).

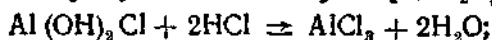
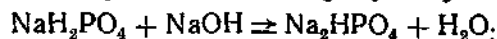
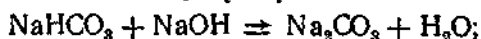
Багатоосновні кислоти та багатокислотні основи, кислі, основні та комплексні солі дисоціюють ступінчасто — рівняння (2), (4), (8), (13) — (15). Саме тому в розчинах основних солей, крім аніонів кислотних залишків, можуть міститися гідроксид-іони OH^- , а в розчинах кислих солей, крім катіонів металів, — водень-іони H^+ — рівняння (14), (15).

Слід підкреслити, що в розчинах індивідуальних речовин — багатоступінчастих електролітів дисоціація відбувається переважно за першим ступенем. Дисоціація за другим ступенем значно менша, ніж за першим, а за третім — менша, ніж за другим. Внаслідок цього розчини кислих солей містять незначну кількість водень-іонів H^+ — мають слабкі кислотні властивості. Розчини основних солей характеризуються невеликою кількістю гідроксид-іонів OH^- — виявляють слабкі основні властивості.

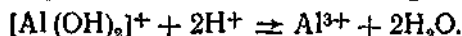
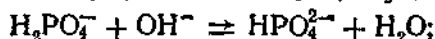
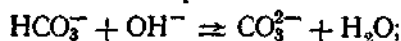
Кислі, основні та комплексні солі є сильними електролітами лише за першим ступенем дисоціації.

Для того щоб дисоціація відбувалася за подальшими ступенями, треба створити відповідні умови: з розчинів кислот і кислих солей видалити іони водню (шляхом введення іонів OH^-) і навпаки, з розчинів основ і основних солей вивести гідроксид-іони (шляхом внесення іонів H^+):

Молекулярні рівняння:



Іонні рівняння:



9.6. ІОННІ РІВНЯННЯ

Умови, за яких реакції в розчинах електролітів протікають до кінця. У водних розчинах сильні електроліти існують звичайно у вигляді іонів. Під час зіткнення іони протилежних зарядів притягуються один

до одного і утворюють іонні асоціати або молекули. Якщо ці асоціати є малодисоційованими сполуками (слабкі кислоти H_2S , CH_3COOH , вода), малорозчинними (осадки) або газоподібними речовинами (тобто іони зв'язуються і виводяться з реакційної суміші), рівновага реакції зміщується в бік утворення цієї речовини. Отже, реакція протікає до кінця.

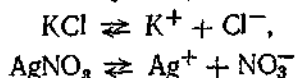
Якщо під час змішування розчинів електролітів не виконується жодна з перелічених умов зміщення рівноваги, реакція не протікає до кінця, вона є оборотною.

Складання іонних рівнянь. Під час складання іонних рівнянь слід дотримуватися такої послідовності:

- а) скласти молекулярне рівняння реакції;
- б) представити його у вигляді повного іонного рівняння, зображуючи нерозчинні, малодисоційовані або газоподібні сполуки в молекулярній формі, а дисоційовані — в іонній;
- в) виключити іони, що не беруть участі в реакції.

Розглянемо приклади складання цих рівнянь.

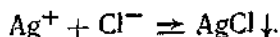
1. Утворення малорозчинної сполуки. Візьмемо розчини хлориду калію та нітрату срібла. Ці речовини як сильні електроліти у водних розчинах існують у вигляді іонів:



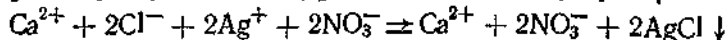
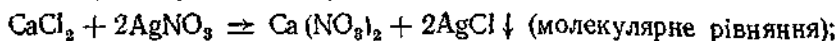
Під час змішування цих розчинів катіони срібла зустрічаються з аніонами хлору і утворюють нерозчинну сіль — хлорид срібла AgCl , яка випадає в осад.

Катіони калію та нітрат-іони також зустрічаються, але зв'язок між ними не виникає, тому що нітрат калію KNO_3 є сильним електролітом. Іони K^+ і NO_3^- не беруть участі в реакції.

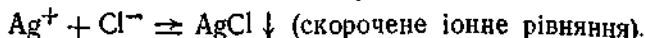
Таким чином, під час змішування водних розчинів KCl і AgNO_3 між іонами Ag^+ і Cl^- відбувається реакція, яку можна описати таким скороченим іонним рівнянням:



Скорочене іонне рівняння показує, що при змішуванні розчину будь-якої речовини, яка містить іони срібла Ag^+ , з розчином, що містить хлорид-іони Cl^- , рівновага зміщується в бік утворення хлориду срібла AgCl , нерозчинного у воді:



(повне іонне рівняння);



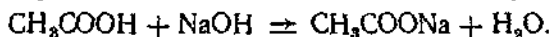
2. Утворення малодисоційованої сполуки. Розглянемо реакцію між сильною кислотою та лугом (реакція нейтра-



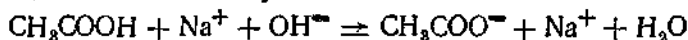
Хлорводнева кислота та гідроксид калію — електроліти. У розчині вони існують у вигляді іонів H^+ і Cl^- , K^+ і OH^- . Під час змішування цих розчинів іони H^+ і OH^- утворюють малодисоційовані молекули H_2O , а іони K^+ і Cl^- не зазнають змін, оскільки KCl є сильним електролітом. Іонне рівняння реакції нейтралізації має такий вигляд:



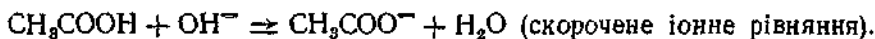
Розглянемо реакцію між слабкою кислотою та лугом:



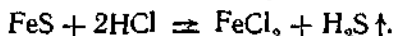
Оцтова кислота CH_3COOH — слабкий електроліт і мало дисоціює на іони. Тому в іонному рівнянні її записують у молекулярній формі. Гідроксид натрію та ацетат натрію — сильні електроліти, вони існують у водних розчинах у вигляді іонів. Вода є слабшим електролітом, ніж оцтова кислота, отже, рівновага реакції зміщується в бік утворення менш дисоційованої сполуки:



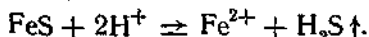
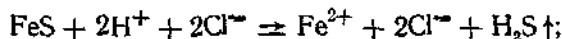
(повне іонне рівняння);



3. Утворення газоподібної сполуки. Розглянемо реакцію між сульфідом заліза (II) і хлороводною кислотою:



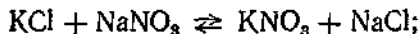
Сульфід заліза (II) нерозчинний у воді, в рівнянні реакції його записують у молекулярній формі. Хлороводнева кислота та хлорид заліза (II) — сильні електроліти, вони існують у розчинах у вигляді іонів. Сірководень є малодисоційованою сполукою. Крім того, він виділяється у вигляді газу. Рівновага реакції зміщується вправо:



Висновки. Реакції обміну в розчинах електролітів протікають у напрямку зв'язування іонів. Вони ідуть до кінця, якщо в результаті реакції утворюються:

- а) малодисоційована сполука;
- б) практично нерозчинні речовини (осади);
- в) газоподібні речовини.

Реакції не протікають до кінця, якщо не виконується хоча б одна з умов. У цьому разі утворюється суміш іонів:



9.7. КОНСТАНТА ДИСОЦІАЦІЇ

Для порівняння сили слабких електролітів частіше, ніж ступінь дисоціації, використовують константу дисоціації, оскільки вона на відміну від ступеня дисоціації не залежить від концентрації електроліту.

У водних розчинах слабкі електроліти дисоціюють частково. Між молекулами та іонами слабого електроліту в розчині встановлюється хімічна рівновага, наприклад $\text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$, у загальному вигляді $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$.

Константа цієї рівноваги, тобто константа рівноваги дисоціації оцтової кислоти, або константа її дисоціації згідно з законом діючих мас описується визначальним рівнянням:

$$K(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]},$$

або в загальному вигляді:

$$K(\text{HA}) = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}.$$

Константа дисоціації електроліту — це фізична величина, рівна відношенню добутку рівноважних концентрацій іонів, на які дисоціював електроліт, до рівноважної концентрації недисоційованих молекул електроліту. Цю константу називають ще константою іонізації.

Константа дисоціації електроліту залежить від температури, природи електроліту та розчинника, але не залежить від їх концентрації. Вона є кількісною характеристикою сполук. Чим більша константа дисоціації, тим сильніше електроліт дисоціює (тим сильнішою є кис-

Таблиця 29. Константи дисоціації (іонізації) кислот і основ при 22 °С

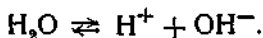
Назва	Формула	K_1	K_2	K_3
<i>Кислоти</i>				
Вугільна	H_2CO_3	$4,7 \cdot 10^{-7}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	—
Оцтова	CH_3COOH	$1,74 \cdot 10^{-5}$	—	—
Плавикова	HF	$6,8 \cdot 10^{-4}$	—	—
Сірководнева	H_2S	$8,9 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	—
Сірчана	H_2SO_4	—	$1,2 \cdot 10^{-2}$	—
Сірчиста	H_2SO_3	$1,7 \cdot 10^{-2}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	—
Фосфорна	H_3PO_4	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-8}$	$4,4 \cdot 10^{-13}$
<i>Основи</i>				
Аміаку розчин	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$1,76 \cdot 10^{-5}$	—	—
Літій гідроксид	LiOH	$6,8 \cdot 10^{-1}$	—	—
Кальцію гідроксид	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	—	$4,0 \cdot 10^{-2}$	—
Вода	H_2O	$1,8 \cdot 10^{-16}$	—	—

води або основи і менш стійкими — комплексні сполуки). Так, порівнявши постійні констант дисоціації вугільної ($K_1(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,5 \times 10^{-7}$) і ортофосфорної кислот ($K_1(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7,6 \cdot 10^{-3}$) свідчить, що вугільна кислота слабша, ніж ортофосфорна (табл. 29).

У таблиці наведено формули лише слабких кислот. Так, сірчана кислота слабша за другим ступенем, а гідроксид кальцію — слабка основа за другим ступенем. Перші константи багатоосновних кислот у 10^6 разів більші за другі, а другі в 10^6 разів більші за треті (H_3PO_4 : $K_1 > K_2 > K_3$).

9.8. ВОДНЕВИЙ ПОКАЗНИК

Вода — слабкий електроліт. Ступінь дисоціації води при 22°C $\alpha_{\text{H}_2\text{O}} = 1,8 \cdot 10^{-9}$. Це означає, що у воді об'ємом 1 л (1 л води містить 55 моль води: $1000 \text{ г} / (18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}) = 55 \text{ моль}$) при 22°C тільки 10^{-7} моль дисоціює на іони:



Внаслідок цього утворюється 10^{-7} моль водень-іонів і 10^{-7} моль гідроксид-іонів. Таким чином, концентрації водень- і гідроксид-іонів у воді однакові і при температурі 22°C дорівнюють $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л. Добуток концентрацій водень- і гідроксид-іонів називають іонним добутком води ($I_{\text{H}_2\text{O}}$). При 22°C ця величина становить

$$I_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14}.$$

Іонний добуток води залежить від температури: з її підвищенням він збільшується, із зниженням — зменшується. Будь-який розчин кислоти, лугу або солі містить водень- та гідроксид-іони. Концентрація водень-іонів визначає кислотність розчину (середовища), а концентрація гідроксид-іонів — лужність.

Розчини, в яких концентрації водень- і гідроксид-іонів однакові і дорівнюють 10^{-7} моль/л, називають нейтральними.

Якщо до нейтрального розчину додати кислоту ($\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$), концентрація водень-іонів у розчині збільшиться. Внаслідок цього рівновага $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ зміститься вліво, а, значить, концентрація гідроксид-іонів зменшиться в стільки разів, у скільки зросте концентрація водень-іонів.

Розчини, в яких концентрація водень-іонів перевищує концентрацію гідроксид-іонів $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$, називають кислотними. Розчини, де концентрація водень-іонів менша, ніж гідроксид-іонів $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$, є лужними.

У кислотних і лужних розчинах добуток концентрацій іонів $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ — стала величина за сталої температури, $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$. Тому, знаючи концентрацію одного з цих іонів, можна легко визначити концентрацію іншого. Наприклад, знайдемо концентрацію

водень-і гідроксид-іонів у 0,01 М розчині HCl. Рівняння дисоціації: $\text{HCl} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}^-$. Будемо вважати, що ступінь дисоціації α (HCl) = 100 %. Отже, $[\text{H}^+] = 10^{-2}$ моль/л, тоді

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14}/10^{-2} = 10^{-12} \text{ моль/л.}$$

Кислотність розчину звичайно виражають через концентрацію водень-іонів. Для зручності замість концентрації водень-іонів використовують водневий показник рН.

Форма 4

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	рН
Лакмус	Червоний			Інтервал переходу			Синій									
Фенолфталеїн	Безбарвний									Інтервал переходу		Пурпурний				
Метилловий оранжевий	Червоний		Інтервал переходу			Жовтий										

Водневий показник рН — це від'ємний десятковий логарифм концентрації водень-іонів, $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$. Наприклад, при $[\text{H}^+] = 10^{-1}$, $\text{pH} = 1$; при $[\text{H}^+] = 10^{-5}$, $\text{pH} = 5$ і т. д.

Знаючи концентрацію водень-іонів, можна визначити рН розчину і навпаки. У нейтральних розчинах $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л, $\text{pH} = 7$. У кислих розчинах $[\text{H}^+] > 10^{-7}$ моль/л, $\text{pH} < 7$. У лужних розчинах $[\text{H}^+] < 10^{-7}$ моль/л, $\text{pH} > 7$.

Кислотність розчину можна визначити за допомогою індикаторів — речовин, які змінюють свій колір залежно від рН. Зміна кольору індикатора відбувається в певному інтервалі значень рН. Кожний індикатор характеризується своїм інтервалом переходу (форма 4).

Існують універсальні індикатори, за допомогою яких можна визначити будь-яке значення рН з точністю до одиниці.

Багато промислових, хімічних і біологічних процесів відбуваються лише за певних значень рН розчину.

10. ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПЛУК

10.1. КЛАСИФІКАЦІЯ НЕОРГАНІЧНИХ СПЛУК

Усі неорганічні речовини за складом поділяються на прості та складні. Серед простих речовин розрізняють метали та неметали.

Метали складаються з атомів хімічних елементів — металів (натрій Na, калій K, залізо Fe, магній Mg, срібло Ag та ін.). Неметали скла-

диються, як правило, з молекул хімічних елементів — неметалів (хлор Cl_2 , сірка S_8 , фосфор P_4 , кисень O_2 , азот N_2 та ін.). Метали та неметали мають різні хімічні властивості, що пояснюється електронною будовою їх атомів (табл. 30).

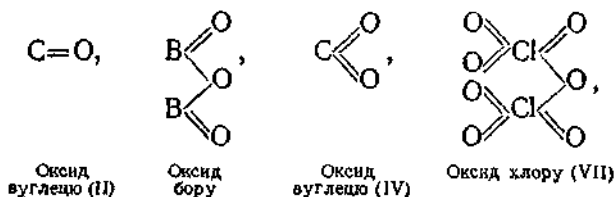
Таблиця 30. Властивості металів і неметалів

Агрегатний стан за звичайних умов	Деякі фізичні властивості	Тип кристалічної ґратки	Тип зв'язку
<i>Метали</i>			
Твердий (крім ртуті)	Металічний блиск, високі тепло- і електропровідності, пластичність	Металічна	Металічний
<i>Неметали</i>			
Твердий (сірка, S_8 , фосфор P_4 , йод I_2 та ін.)	Відсутність неметалічного блиску (крім йоду), низькі тепло- і електропровідності, нееластичність	Атомна (алмаз, бор)	Ковалентний, неполярний
Рідкий (бром Br_2)	Те ж саме	Молекулярна	Те ж саме
Газоподібний (хлор Cl_2 , водень H_2 , кисень O_2 , азот N_2)			

Складні речовини поділяються на такі класи: оксиди, основи, кислоти, солі, амфотерні гідроксиди, галогенангідриди, тіоангідриди тощо. Поділ складних речовин на класи заснований на схожості хімічних властивостей.

10.2. ОКСИДИ

Визначення. Оксидами називаються речовини, що складаються з двох елементів, одним з яких є кисень з ступенем окислення -2 . В оксидах атоми кисню сполучаються з атомами інших елементів і не зв'язані між собою. Оксиди з ковалентним типом зв'язку некристалічної будови можна зобразити структурними формулами:



Сполуки елементів з киснем, у молекулах яких є зв'язок між двома атомами кисню, називають пероксидами (H_2O_2 — пероксид водню $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, BaO_2 — пероксид барію $\text{Ba}^{2+} \left\{ \begin{array}{l} \text{O}^- \\ \text{O}^- \end{array} \right.$). Пероксиди металів

належать до класу солей, пероксид водню виявляє кислотні властивості.

Номенклатура. Назви оксидів елементів, які мають постійний ступінь окислення, складаються з двох слів: оксид + назва елемента в родовому відмінку (MgO — оксид магнію, Na_2O — оксид натрію, CaO — оксид кальцію).

Якщо елемент утворює декілька оксидів, після назви елемента вказують його ступінь окислення (римською цифрою в дужках): MnO — оксид марганцю (II), Mn_2O_3 — оксид марганцю (III).

Називати оксиди можна також додаванням до слова оксид грецьких числівників: CO_2 — диоксид вуглецю; SO_3 — триоксид сірки; OsO_4 — тетраоксид осмію.

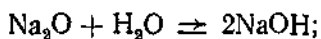
Класифікація. За хімічними властивостями оксиди поділяються на *солетвірні* та *несолетвірні*. Оксиди, які не утворюють солей, називаються *несолетвірними* — NO — оксид азоту (II), N_2O — оксид азоту (I), SiO — оксид кремнію (II). Несолетвірних оксидів мало. Оксиди, що під час хімічних реакцій утворюють солі, є солетвірними. До них належить більшість оксидів. Солетвірні оксиди поділяються на основні, кислотні та амфотерні.

Основні оксиди. Основними називаються оксиди, гідрати яких є основами. До основних належать лише оксиди металів — лужних (Li , Na , K , Rb , Cs), лужноземельних (Ca , Sr , Ba , Ra), магнію, лантану, а також усіх інших металів у нижчих ступенях окислення. Так, Na_2O , CaO , Cu_2O , CrO , MnO , BaO , La_2O_3 є основними оксидами.

Тип хімічного зв'язку цих сполук переважно іонний. Усі основні оксиди за звичайних умов — тверді речовини. Вони мають такі хімічні властивості.

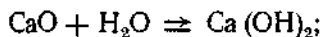
1. Оксиди лужних і лужноземельних металів взаємодіють з водою. При цьому утворюються їх гідрати — розчинні у воді основи (луги):

Молекулярні рівняння:



Оксид
натрію

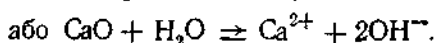
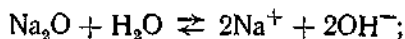
Гідроксид
натрію



Оксид
кальцію

Гідроксид
кальцію

Іонні рівняння:



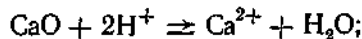
Основні оксиди багатьох інших металів з водою не взаємодіють. Їх гідрати одержують непрямым шляхом. Гідрати всіх основних оксидів є основами.

2. Основні оксиди взаємодіють з кислотами з утворенням солі й води:

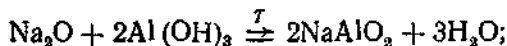
Молекулярні рівняння:



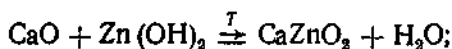
Іонні рівняння:



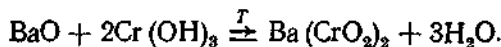
3. Оксиди лужних і лужноземельних металів під час сплавлення взаємодіють з амфотерними гідроксидами з утворенням солі і води. У цій реакції амфотерні гідроксиди поведуть себе як кислоти:



Метаалюмінат
натрію

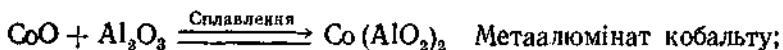
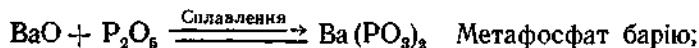
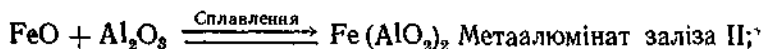
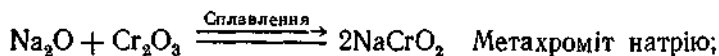
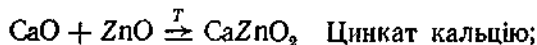


Цинкат
кальцію



Метахроміт
барію

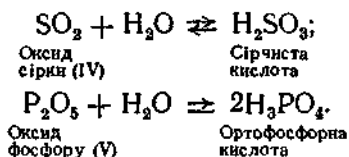
4. Основні оксиди взаємодіють з кислотними та амфотерними оксидами з утворенням солей:



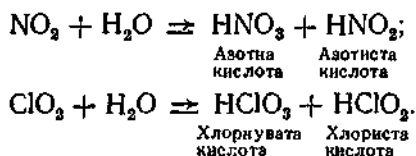
Кислотні оксиди. Кислотними називаються оксиди, гідрати яких є кислотами. Тому кислотні оксиди ще називаються ангідридами кислот. До них належать оксиди неметалів, а також металів у вищих ступенях окислення: SO_2 , SO_3 , CO_2 , CrO_3 , Mn_2O_7 .

Типом хімічного зв'язку є ковалентний полярний. Різні кислотні оксиди за звичайних умов мають неоднаковий агрегатний стан. Це можуть бути тверді речовини (P_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7), а також рідкі (N_2O_5) і газоподібні (SO_2 , CO_2). Вони виявляють такі хімічні властивості.

1. Більшість кислотних оксидів взаємодіє з водою з утворенням кислот:



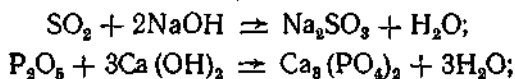
Деякі кислотні оксиди утворюють з водою дві кислоти:



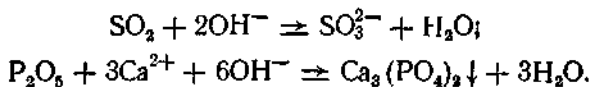
Деякі кислотні оксиди (наприклад, SiO_2) не взаємодіють з водою.

2. Кислотні оксиди взаємодіють з лугами. Внаслідок цього утворюються сіль і вода:

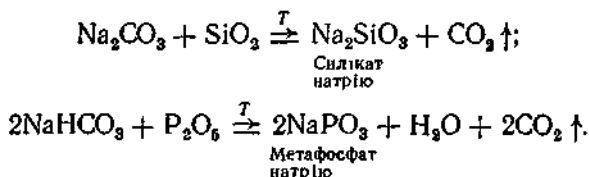
Молекулярні рівняння:



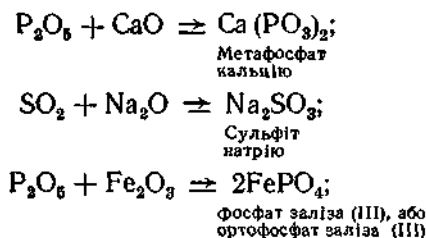
Іонні рівняння:

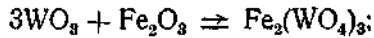


3. Деякі кислотні оксиди взаємодіють під час сплавлення з содою Na_2CO_3 або NaHCO_3 з утворенням солі:

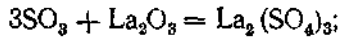


4. Кислотні оксиди взаємодіють з основними та амфотерними оксидами з утворенням солей:

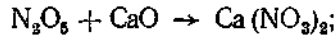




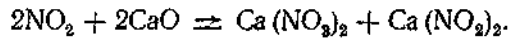
Вольфрамат заліза (III)



Сульфат лантану

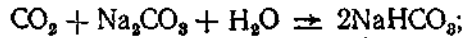


Нітрат кальцію

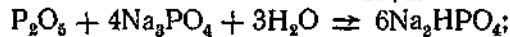


Нітрат кальцію Нітрит кальцію

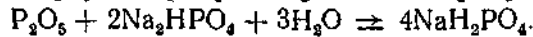
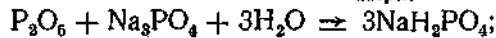
5. Кислотні оксиди, яким відповідають багатоосновні кислоти, можуть взаємодіяти з середніми солями цієї ж кислоти за наявності води з утворенням кислих солей:



Гідрокарбонат
натрію



Гідрофосфат
натрію



Дигідрофосфат
натрію

Амфотерні оксиди. Амфотерними називаються оксиди, які залежно від умов виявляють властивості основних і кислотних оксидів.

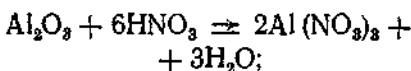
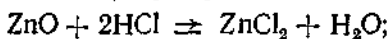
До амфотерних належать оксиди деяких металів головних підгруп (берилію, алюмінію), а також оксиди багатьох металів побічних підгруп періодичної системи елементів у проміжних ступенях окислення: BeO , Al_2O_3 , ZnO , CuO , MnO_2 , Fe_2O_3 .

Тип їх хімічного зв'язку — іонно-ковалентний. Всі амфотерні оксиди є твердими речовинами. Вони мають такі хімічні властивості.

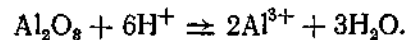
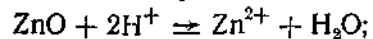
1. Амфотерні оксиди з водою не взаємодіють. Їх гідроксиди одержують непрямим шляхом.

2. Амфотерні оксиди, як і основні, взаємодіють з кислотами з утворенням солей:

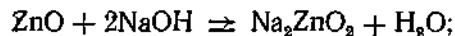
Молекулярні рівняння:



Іонні рівняння:



3. Амфотерні оксиди, як і кислотні, взаємодіють з лугами з утворенням солей:



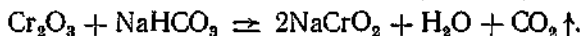
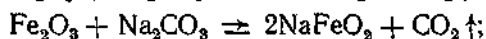
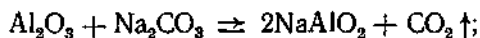
Цинкат натрію



Ферит натрію

Ці реакції відбуваються під час сплавлення.

4. Амфотерні оксиди під час сплавлення з деякими солями лужних металів (наприклад, з содою) утворюють солі:



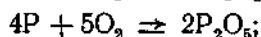
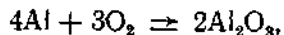
Основні та кислотні оксиди мають протилежні властивості (табл. 31).

Таблиця 31. Властивості солетвірних оксидів

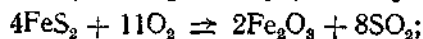
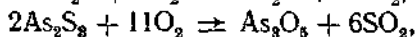
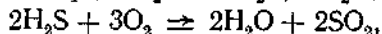
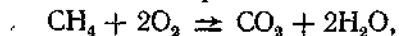
Властивості	Оксид		
	основний	кислотний	амфотерний
Агрегатний стан	Твердий	Твердий, рідкий, газоподібний	Твердий
Тип хімічного зв'язку	Іонний	Ковалентний полярний	Іонно-ковалентний
Характер гідроксиду	Основа	Кислота	Виявляє властивості кислоти і основи
Взаємодія: з лугом	Не взаємодіє	Взаємодіє з утворенням солей	Взаємодіє з утворенням солей
з кислотою	Взаємодіє з утворенням солей	Не взаємодіє	Те ж саме
Взаємодія з оксидами:			
основними	Не взаємодіє	Взаємодіє з утворенням солей	»
кислотними	Взаємодіє з утворенням солей	Не взаємодіє	»

Одержання оксидів. Оксиди одержують різними шляхами:

1) під час взаємодії простих речовин з киснем:

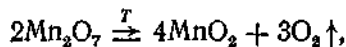
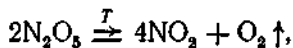
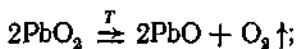
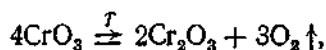


2) під час взаємодії складних речовин з киснем:

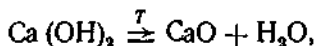


3) під час розкладу складних речовин:

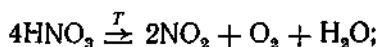
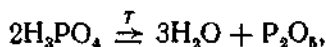
а) оксидів:



б) основ:



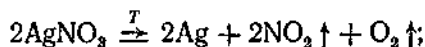
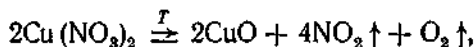
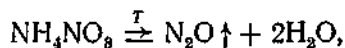
в) кислоти:



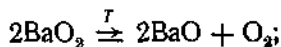
г) амфотерних гідроксидів:



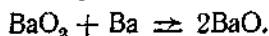
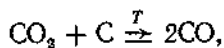
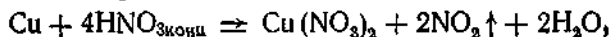
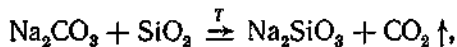
д) солей:



е) пероксидів:



4) під час деяких інших реакцій:



10.3. ОСНОВИ

Визначення. *Основами називають сполуки, які складаються з атома металу та гідроксигруп OH^- (класичне визначення).* Наприклад, NaOH , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{La}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ є основами. Слід зазначити, що OH^- — це гідроксид-іон, заряд його дорівнює -1 . Число гідроксид-іонів у основі визначається ступенем окислення металу.

Визначення з точки зору електролітичної дисоціації наведено в п. 9.4.

Номенклатура. Назва основи складається із слів гідроксид + назва металу в родовому відмінку (табл. 32).

Таблиця 32. Основи та їх залишки

Основа			Залишок основи	
Формула	Назва	Кислотність	Формула	Назва
NaOH	Гідроксид	1	Na^+	Натрій-іон
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Гідроксид магнію	2	$[\text{MgOH}]^+$ Mg^{2+}	Гідроксимагній-іон Магній-іон
$\text{Bi}(\text{OH})_3$	Гідроксид вісмуту (III), тригідроксид вісмуту	3	$[\text{Bi}(\text{OH})_2]^+$ $(\text{BiOH})^{2+}$ Bi^{3+}	Дигідроксиви́смут (III)-іон Гідроксиви́смут (III)-іон Ві́смут (III)-іон
$\text{Mn}(\text{OH})_2$	Гідроксид марганцю (II), дигідроксид марганцю	2	$[\text{MnOH}]^+$ Mn^{2+}	Гідроксимарганець (II)-іон Марганець (II)-іон

Якщо метал утворює декілька гідроксидів, ступінь його окислення вказують римською цифрою в дужках або до слова гідроксид додають префікс залежно від числа гідроксигруп в основі.

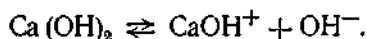
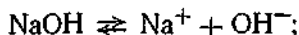
Кислотність основи. Число гідроксигруп, зв'язаних з атомом металу, визначає кислотність основи. Наприклад, NaOH , KOH , LiOH — однокислотні основи; $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Sr}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ — двокислотні; $\text{Bi}(\text{OH})_3$, $\text{La}(\text{OH})_3$ — трикислотні, $\text{Th}(\text{OH})_4$ — чотирьокислотна. П'яти- та шестикислотні основи невідомі.

Залишки основ. Позитивні іони, які утворюються в результаті відриву від основи однієї або кількох гідроксигруп (гідроксид-іонів), називаються залишками, або радикалами, основи. Позитивний заряд залишку основи визначається числом відірваних гідроксигруп. Наявність у залишку основи гідроксигруп відображається словом гідрокси в відповідним префіксом (див. табл. 32).

Фізичні властивості. Основи є твердими речовинами. За розчинністю у воді вони поділяються на дві групи: розчинні (луги) та нерозчинні. Лугами є гідроксиди лужних металів (елементів головної підгрупи першої групи) і лужноземельних (елементів головної підгрупи другої групи, крім берилію та магнію). Наприклад, KOH — гідроксид калію, NaOH — гідроксид натрію, Ca(OH)₂ — гідроксид кальцію.

Луги — це іонні сполуки. У вузлах кристалічних ґраток твердих лугів знаходяться іони металів і гідроксид-іони. В інших основах хімічний зв'язок має іонно-ковалентний характер.

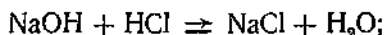
Хімічні властивості лугів. 1. Луги як сильні електроліти у водних розчинах практично повністю дисоціюють з утворенням гідроксид-іонів:



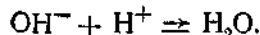
Тому вони мають деякі загальні властивості, обумовлені наявністю гідроксид-іонів, наприклад впливають на забарвлення багатьох кислотно-основних індикаторів (див. форму 4).

2. Луги взаємодіють з кислотами та амфотерними гідроксидами за реакцією нейтралізації з утворенням солі та води:

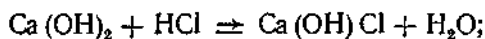
Молекулярне рівняння:



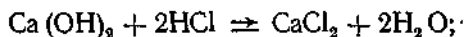
Іонне рівняння:



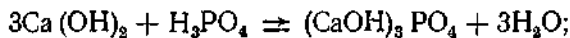
Під час взаємодії багатокислотних лугів Ca(OH)₂, Ba(OH)₂ або багатоосновних кислот (H₂SO₄, H₃PO₄) залежно від молярних співвідношень лугу та кислоти можуть утворюватися середні, кислі та основні солі:



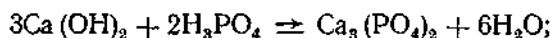
Хлорид
гідроксикальцію



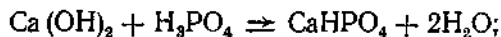
Хлорид
кальцію



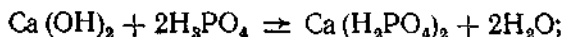
Фосфат
гідроксикальцію



Фосфат кальцію

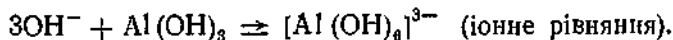
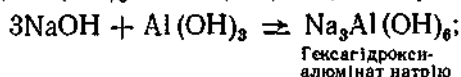
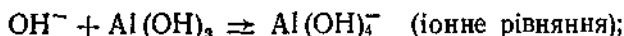
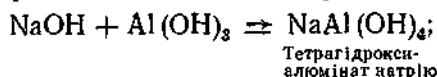


Гідрофосфат
кальцію



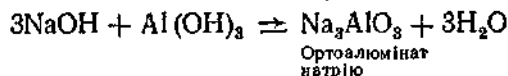
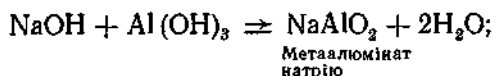
Дигідрофосфат
кальцію

У результаті взаємодії лугів з амфотерними гідроксидами у водних розчинах утворюються комплексні гідроксисолі:



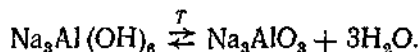
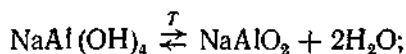
Утворення тетрагідрокси- або гексагідроксиалюмінату обумовлене молярним співвідношенням реагентів.

Під час сплавлення лугів з амфотерними гідроксидами утворюються безводні солі:

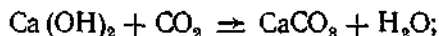


Утворення мета- або ортоалюмінату натрію визначається молярним співвідношенням реагентів.

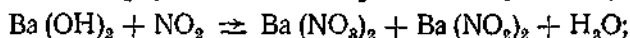
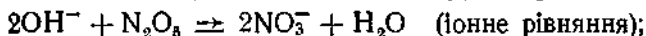
Метаалюмінат натрію NaAlO_2 і тетрагідроксиалюмінат натрію $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ — це солі метаалюмінієвої кислоти HAlO_2 ; ортоалюмінат натрію Na_3AlO_3 і гексагідроксиалюмінат натрію $\text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})_6$ — солі ортоалюмінієвої кислоти H_2AlO_3 . Вони зв'язані між собою співвідношенням:

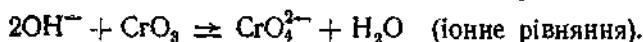
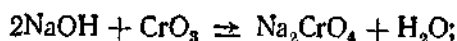


3. Луги взаємодіють з кислотними оксидами з утворенням солі та води:



або

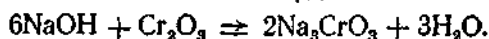




4. Луги взаємодіють під час сплавлення з амфотерними оксидами з утворенням солі та води:



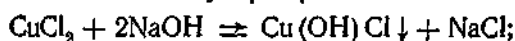
Метахроміт
натрію



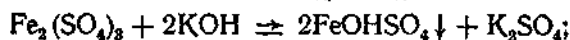
Ортохроміт
натрію

5. Луги взаємодіють з солями, якщо утворюваний гідроксид або основна сіль нерозчинні у воді:

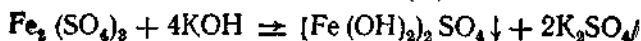
Молекулярні рівняння:



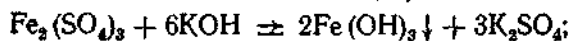
Хлорид
гідроксиміді II



Сульфат гідро-
квваліза (III)

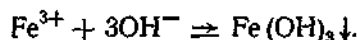
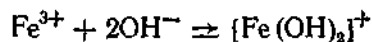
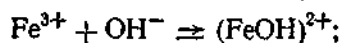
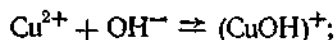


Сульфат дигідро-
квваліза (III)



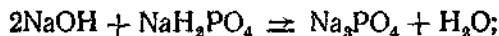
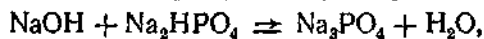
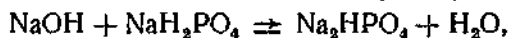
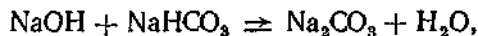
Гідроксид
заліза (III)

Іонні рівняння:

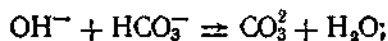


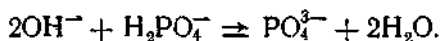
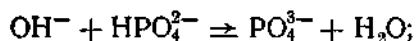
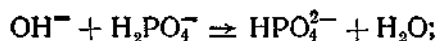
6. Луги взаємодіють з кислими солями. В цих реакціях гідроксид-іони лугу забирають водень-іони кислих солей, утворюючи воду:

Молекулярні рівняння:

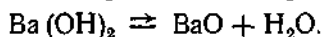
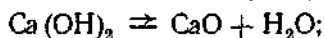


Іонні рівняння:





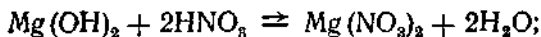
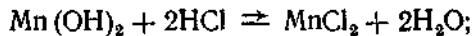
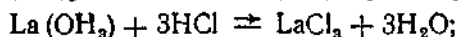
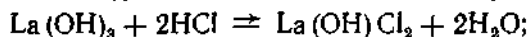
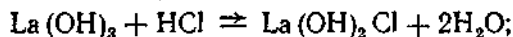
7. Під час нагрівання гідроксиди натрію та калію не розкладаються, а гідроксиди кальцію, стронцію і барію розкладаються:



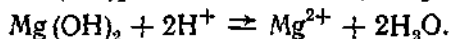
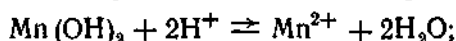
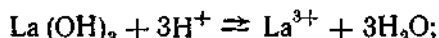
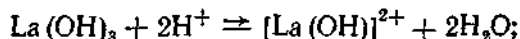
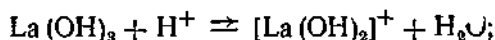
Хімічні властивості основ. Нерозчинні у воді основи не змінюють колір індикаторів, не взаємодіють з кислотними та амфотерними оксидами, а також солями внаслідок того, що вони як слабкі електроліти, нерозчинні у воді, дуже слабо дисоціюють на іони. Невеликої кількості гідроксид-іонів, яка міститься в їх насичених розчинах, недостатньо для забезпечення перебігу зазначених реакцій. Нерозчинні у воді основи дають тільки дві реакції.

1. Реакція нейтралізації з кислотами:

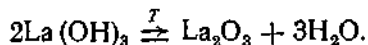
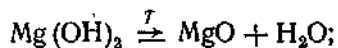
Молекулярні рівняння:



Іонні рівняння:

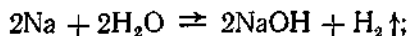


2. Реакція розкладу під час нагрівання:

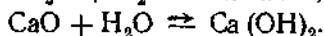
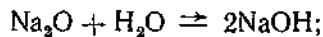


Одержання лугів. Луги утворюються таким чином:

а) внаслідок взаємодії лужних і лужноземельних металів з водою:



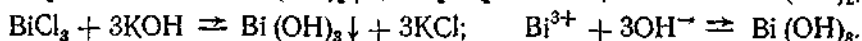
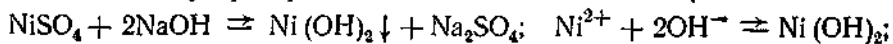
о) у результаті взаємодії оксидів лужних і лужноземельних металів з водою:



Одержання нерозчинних у воді основ. Нерозчинні у воді основи одержують внаслідок взаємодії водного розчину солі з лугом:

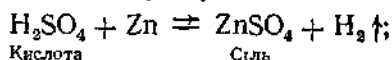
Молекулярне рівняння:

Іонне рівняння:



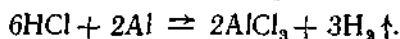
10.4. КИСЛОТИ

Визначення. *Кислотами називають сполуки, до складу яких входять атоми водню, здатні замінюватися атомами металів (класичне визначення).* Внаслідок цього утворюються солі:



Кислота

Сіль



Кислота

Сіль

Визначення кислот у світлі теорії електролітичної дисоціації наведене в п. 9.4.

Класифікація. Кислоти класифікують за різними критеріями.

1. Наявність кисню у складі:

безкисневі (HCl , H_2S);

кисневі, або кисневмісні (HNO_3 , H_2SO_3 , H_2SO_4 , HClO_4).

2. Основність:

одноосновні (HCl , CH_3COOH);

двоосновні (H_2SO_4 , H_3PO_3);

триосновні (H_3PO_4);

чотириосновні ($\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$).

3. Сила електроліту:

сильні (HCl , HNO_3 , H_2SO_4 , HClO_4);

слабкі (H_2SO_3 , H_2CO_3 , CH_3COOH).

4. Окисні властивості:

сильні окисники (HNO_3 — концентрована, розведена, H_2SO_4 — концентрована);

слабкі окисники (HCl , HI , H_2S , CH_3COOH , H_2SO_4 — розведена; слабкі окисні властивості цих кислот зумовлені наявністю водень-іонів H^+).

Безкисневі та кисневі кислоти. *Безкисневими кислотами є водні розчини водневих сполук неметалів шостої та сьомої груп періодичної системи елементів: H_2S , H_2Se , H_2Te , HF , HCl , HBr , HI , а також HCN і HSCN .*

Кисневі кислоти є гідратами (продукти сполучення з водою) оксидів неметалів, а також оксидів деяких металів у вищих ступенях окислення (+5, +6, +7). Наприклад, вугільна кислота H_2CO_3 — продукт сполучення з водою CO_2 , сірчана кислота H_2SO_4 — SO_3 , хромова кислота H_2CrO_4 — CrO_3 .

Основність кислоти. Число атомів водню кислоти, здатних заміщуватися атомами металу з утворенням солі, визначає основ-

Таблиця 33. Утворення назв кислот залежно від ступеня окислення елемента

Формула	Елемент			Суфікс	Назва кислоти
	Символ	Назва	Ступінь окислення		
H_2S	S	Сірка, сульфур	-2	-ід	Сірководнева, сульфідна
H_2SO_3	S	»	+4	-ист, -іт	Сірчиста, сульфітна
H_2SO_4	S	»	+6	-ан, -ат	Сірчана, сульфатна

ність кислоти. Так, HCl , HBr , HNO_3 , CH_3COOH — одноосновні кислоти, H_2S , H_2SO_4 , H_2CO_3 , H_3PO_3 — двоосновні, H_3PO_4 , H_3AsO_4 — триосновні.

Кислотні залишки. *Негативні іони, які утворюються в результаті відриву від молекули кислоти одного або кількох іонів водню, називаються кислотними залишками.*

Значення негативного заряду іона кислотного залишку визначається числом іонів водню, що відірвалися.

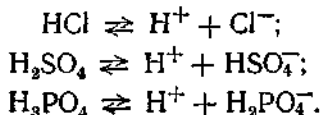
Номенклатура. Назви кислот складають з назви елемента з відповідним суфіксом або словом воднева (у разі безкисневої кислоти).

Якщо елемент утворює кілька кисневмісних кислот, використовуються назви з суфіксом -ат з позначенням у дужках ступеня окислення (табл. 33, 34).

Наявність атомів водню в кислотних залишках позначається словом гідро або водень з відповідним префіксом.

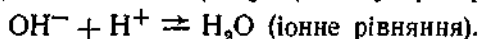
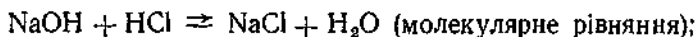
Фізичні властивості. Кислоти можуть бути твердими (борна H_3BO_3 , кремнієва H_2SiO_3) або рідкими (сірчана H_2SO_4 , азотна HNO_3). Більшість з них добре розчиняються у воді. Кислотами є також водні розчини газоподібних водневих сполук деяких неметалів (HCl , HBr , H_2S , HCN , $HCNS$). У молекулах кислот атоми водню зв'язані з кислотними залишками ковалентним полярним зв'язком.

Хімічні властивості. 1. Кислоти у водних розчинах дисоціюють на іони — сильні кислоти повністю, слабкі — мало:

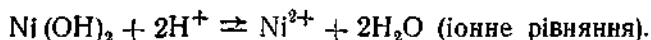
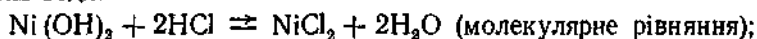


Тому кислоти мають деякі загальні властивості, обумовлені наявністю водень-іонів H^+ . Так, вони змінюють забарвлення багатьох індикаторів (див. форму 4).

2. Кислоти реагують з основами. *Взаємодія кислоти з основою, в результаті якої утворюється сіль і вода, називається реакцією нейтралізації:*



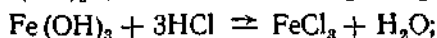
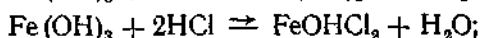
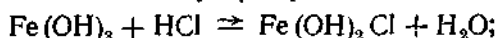
Зміст реакції нейтралізації полягає в іонному рівнянні: $H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$. Коли основа нерозчинна у воді, іонне рівняння реакції нейтралізації набуває дещо іншого вигляду, але зміст його не змінюється — водень-іон H^+ взаємодіє з гідроксид-іоном OH^- з утворенням води:



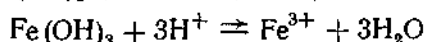
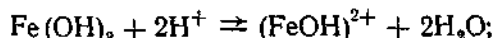
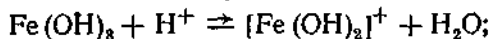
Реакція між амфотерним гідроксидом і кислотою теж є реакцією нейтралізації, тому що за цих умов амфотерний гідроксид виявляє основні властивості.

Якщо в реакції нейтралізації беруть участь багатокислотні гідроксиди або багатоосновні кислоти, можуть утворюватися середні, кислі та основні солі.

Молекулярні рівняння:

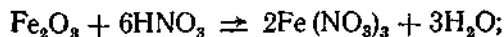
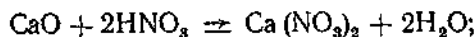


Іонні рівняння:

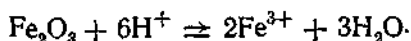
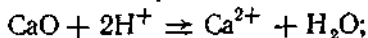


3. Кислоти взаємодіють з основними та амфотерними оксидами з утворенням солі та води

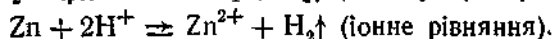
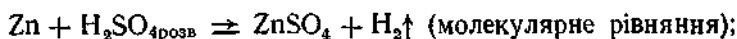
Молекулярні рівняння:



Іонні рівняння:

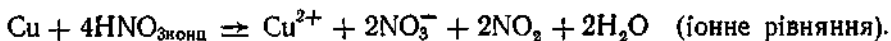
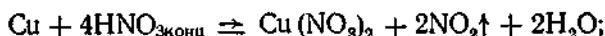


4. Кислоти реагують з металами. В результаті реакції утворюється сіль і виділяється водень:



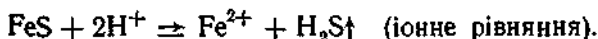
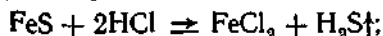
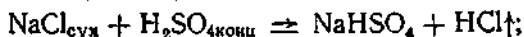
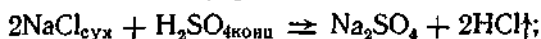
Метали, які в ряду стандартних електродних потенціалів знаходяться ліворуч від водню, витісняють його з кислот, а розташовані праворуч від водню (Cu, Hg, Ag, Au, Pt) — не витісняють.

Внаслідок взаємодії металів з азотною кислотою утворюються солі, але водень не виділяється:



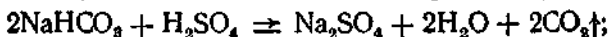
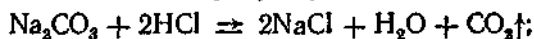
5. Кислоти взаємодіють з солями. При цьому можуть утворюватися такі сполуки.

А. Нова кислота та сіль (середня або кисла):

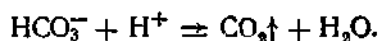


За цими реакціями одержують леткі кислоти HCl, HNO₃, H₂S тощо. Якщо кислота, яка утворюється, є нестійкою, вона може розкладатися з утворенням кислотних оксидів:

Молекулярні рівняння:

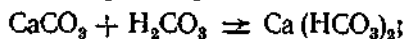


Іонні рівняння:



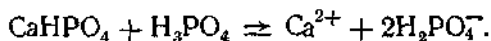
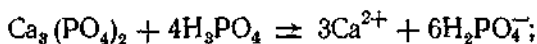
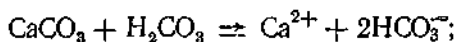
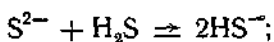
Б. Тільки кисла сіль:

Молекулярні рівняння:



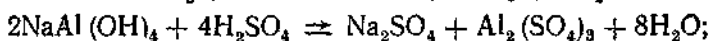
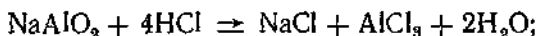
Молекулярна формула	Назва	Структурна формула	Основність	формула	Назва
HCl	Хлороводнева, хлоридна, соляна	H—Cl	1	Cl ⁻	Хлорид-іон
HBr	Бромоводнева, бромідна	H—Br	1	Br ⁻	Бромід-іон
HI	Йодоводнева, йодидна	H—I	1	I ⁻	Йодид-іон
H ₂ S	Сірководнева, сульфідна	H—S—H	2	HS ⁻	Гідросульфід-іон, гідроген сульфід-іон
HClO	Хлорнуватиста, гіпохлоритна, хлоратна (I)	H—O—Cl	1	ClO ⁻	Сульфід-іон
HClO ₂	Хлориста, хлоратна (III)	H—O—Cl=O	1	ClO ₂ ⁻	Гіпохлорит-іон, хлорат (I)-іон
HClO ₃	Хлорнувата, хлоратна (V)	H—O—Cl=O O	1	ClO ₃ ⁻	Хлорат-іон, хлорат (V)-іон
HClO ₄	Хлорна, хлоратна (VII)	H—O—Cl=O O O	1	ClO ₄ ⁻	Перхлорат-іон, хлорат (VII)-іон
H ₂ SO ₄	Сірчяста, сульфатна (IV)	H—O—S=O H—O	2	HSO ₃ ⁻	Гідросульфит-іон, гідроген сульфит-іон, гідросульфат-іон
H ₂ SO ₄	Сірчана, сульфатна	H—O—S=O H—O	2	SO ₃ ²⁻ HSO ₄ ⁻	Сульфит-іон, сульфат (IV)-іон Гідросульфат-іон, гідроген сульфат-іон
HNO ₂	Азотиста, нітритна, нітратна (III)	H—O—N=O	1	SO ₄ ²⁻ NO ₂ ⁻	Сульфат-іон Нітрит-іон, нітрат (III)-іон
HNO ₃	Азотна, нітратна	H—O—N=O O	1	NO ₃ ⁻	Нітрат-іон
HPO ₃	Метафосфатна	H—O—P=O O	1	PO ₃ ⁻	Метафосфат-іон
H ₃ PO ₄	Ортофосфорна, ортофосфатна, фосфорна, фосфатна	H—O—P=O H—O H—O	3	H ₂ PO ₄ ⁻ HPO ₄ ²⁻ PO ₄ ³⁻	Дигідрофосфат-іон, дигідрофосфат-іон Гідрофосфат-іон, гідроген фосфат-іон Фосфат-іон, ортофосфат-іон
H ₄ P ₂ O ₇	Дифосфорна, дифосфатна	O=P(O)(OH)-O-P(O)(OH)-O-H	4	H ₃ P ₂ O ₇ ⁻ H ₂ P ₂ O ₇ ²⁻ HP ₂ O ₇ ³⁻ P ₂ O ₇ ⁴⁻	Тригідродифосфат-іон Дигідродифосфат-іон Гідродифосфат-іон Дифосфат-іон
H ₂ CO ₃	Вугільна, вуглецева, карбонатна	H—O—C=O H—O	2	HCO ₃ ⁻ CO ₃ ²⁻	Гідрокарбонат-іон Карбонат-іон
HMnO ₄	Марганцева, перманганатна, манганатна (VII)	H—O—Mn=O O O	1	MnO ₄ ⁻	Перманганат-іон, манганат (VII)-іон

Іонні рівняння:

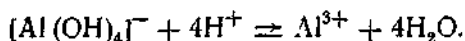
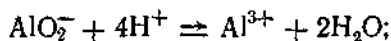


В. Кілька солей і вода:

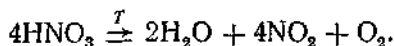
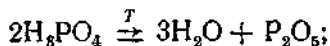
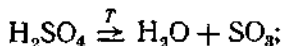
Молекулярні рівняння:



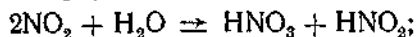
Іонні рівняння:



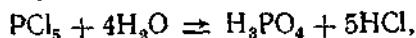
6. Під час нагрівання кисневі кислоти розкладаються на воду та кислотний оксид:



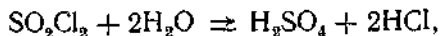
Одержання. 1. Кисневі кислоти утворюються внаслідок взаємодії кислотних оксидів з водою:



2. Кисневі та безкисневі кислоти можна одночасно одержати гідролізом галогенангідридів кислот:



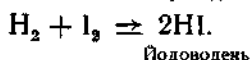
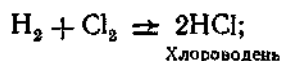
де PCl_5 — пентахлорид фосфору — хлороангідрид фосфорної кислоти;



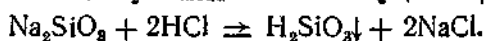
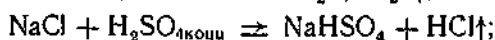
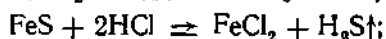
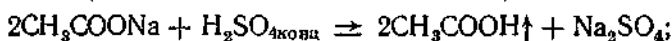
де SO_2Cl_2 — хлорид диоксосірки (VI) — хлорангідрид сірчаної кислоти.

3. Безкисневі кислоти одержують розчиненням у воді відповідних водневих сполук неметалів, які утворюються внаслідок взаємодії

водню з неметалами:



4. Безкисневі та кисневі кислоти одержують дією на їх сухі солі інших кислот (більш сильних або менш летких):



10.5. АМФОТЕРНІ ГІДРОКСИДИ

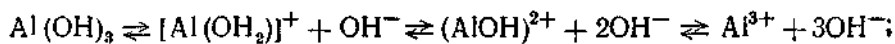
Визначення. Амфотерні гідроксиди — це гідроксиди, які виявляють основні та кислотні властивості залежно від умов — тобто від природи другого компонента, який бере участь у кислотно-основній взаємодії.

До амфотерних гідроксидів належать гідроксиди деяких металів головних підгруп (берилію, алюмінію), а також багатьох металів побічних підгруп періодичної системи елементів у проміжних ступенях окислення: Be(OH)₂, Al(OH)₃, Zn(OH)₂, Cu(OH)₂, Mn(OH)₂, Fe(OH)₂, Cr(OH)₃. Амфотерні гідроксиди мають таку ж номенклатуру, як основи.

Тип зв'язку між атомами металу та гідроксигрупами — ковалентний. Усі амфотерні гідроксиди є твердими речовинами, нерозчинними у воді.

Хімічні властивості. Електролітична дисоціація.

Амфотерні гідроксиди — слабкі електроліти. Оскільки полярність ковалентних зв'язків Me—O і O—H у їх молекулах близькі, амфотерні гідроксиди можуть дисоціювати з утворенням незначних кількостей іонів H⁺ і OH⁻:



Дигідроакваломі-
ній-іон

Гідроакваломіній-
іон

Алюміній-
іон



Ортоалюмінієва
кислота

Ортоалюміні-
нат-іон

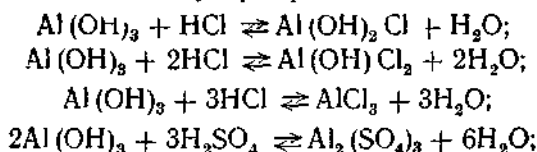
Метаалюмініє-
ва кислота

Метаалюміні-
нат-іон

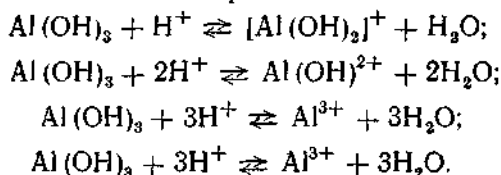
Амфотерні гідроксиди не змінюють забарвлення індикаторів.

Основні властивості. Під дією кислот амфотерні гідроксиди можуть виявляти основні властивості. Відповідно до молярних співвідношень реагентів утворюються основні, середні або кислі солі.

Молекулярні рівняння:

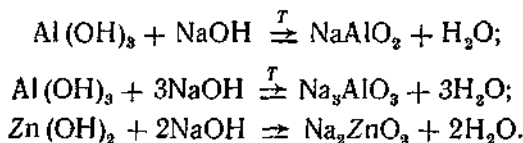


Іонні рівняння:



Кислотні властивості. Під дією сильних основ — лугів амфотерні гідроксиди виявляють кислотні властивості.

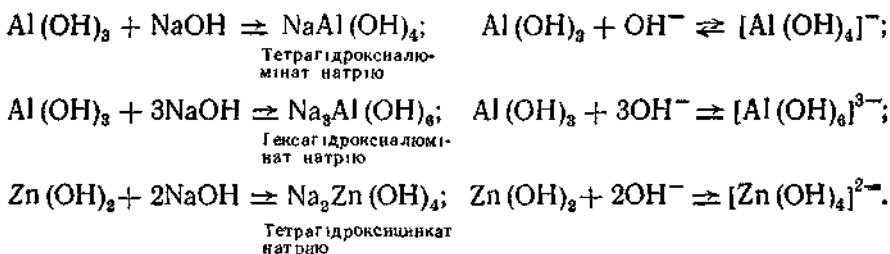
У результаті оплавлення лугів з гідроксидом алюмінію залежно від молярних співвідношень реагентів утворюються солі — мета- або ортоалюмінати, з гідроксидом цинку — цинкати:



Під дією водних розчинів лугів внаслідок виникнення додаткових ковалентних зв'язків за донорно-акцепторним механізмом між атомами алюмінію або цинку та іонами OH^- утворюються комплексні гідроксиди.

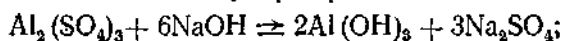
Молекулярні рівняння:

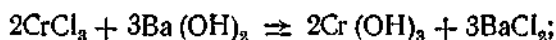
Іонні рівняння:



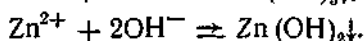
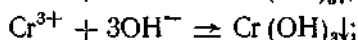
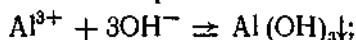
Одержання. Амфотерні гідроксиди одержують, як і нерозчинні у воді основи, під час взаємодії солей з лугами. Щоб запобігти розчиненню гідроксидів у надлишку лугів, дотримуються молярних співвідношень реагентів за такими рівняннями.

Молекулярні рівняння:





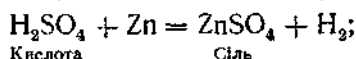
Іонні рівняння:



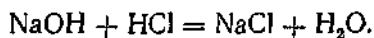
Коли ці реакції проводяться на якісному рівні (без розрахунків молярних співвідношень), можна скористатися таким способом: до лугу додати розчин солі.

10.6. СОЛІ

Визначення. *Солі* — це продукти заміщення водню кислоти металом або продукти обміну гідроксигрупи гідроксидів металів на кислотні залишки кислот (класичне визначення).



Кислота Сіль

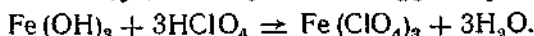
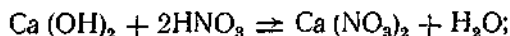
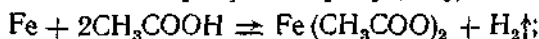
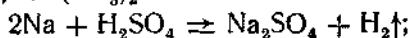


Основа Сіль

Визначення в світлі теорії електролітичної дисоціації наведене в п. 9.4.

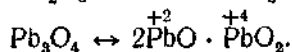
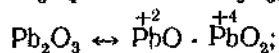
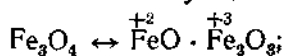
Класифікація. Солі бувають середні, кислі, основні.

Середні солі — це продукт повного заміщення водню кислоти металом або повного обміну гідроксигруп основи на кислотні залишки, наприклад Na_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$:

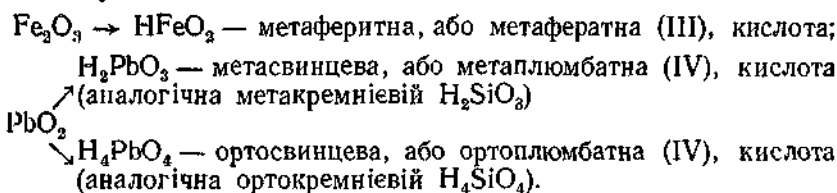


Середні солі бувають прості, подвійні, змішані та комплексні.

Прості солі — це Na_2SO_4 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ тощо. До цих солей належать також пероксиди металів (Na_2O_2 , BaO_2 — солі кислоти H_2O_2 — пероксиду водню), нітриди, фосфіди, карбіди металів (Na_3N , Ba_3P_2 , Al_4C_3), змішані оксиди металів (Fe_3O_4 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4). Змішані оксиди складаються з оксидів одного і того ж металу в двох ступенях окислення:



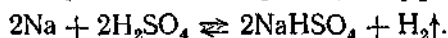
Їх можна розглядати як солі кислот, що відповідають оксидам у вищих ступенях окислення:



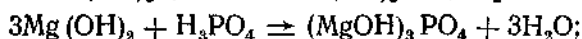
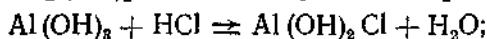
Якщо атоми водню в кислоті заміщуються атомами різних металів або гідроксигрупи основ обмінюються на різні кислотні залишки, утворюються *подвійні солі* (наприклад $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$), а також *змішані* (наприклад $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$).

Комплексні солі — це такі, до складу яких входять комплексні іони. Наприклад, солі $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{NaAl}(\text{OH})_4$, $\text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})_6$ — комплексні, оскільки містять комплексні іони $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$, $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$.

Кислі солі — продукти неповного заміщення водню багатоосновної кислоти металом, наприклад NaHSO_4 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ — кислі солі:



Основні солі — це продукти неповного обміну гідроксигруп багатокислотної основи на кислотні залишки, наприклад MgOHCl , $\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ — основні солі:

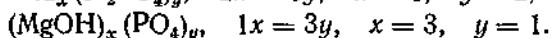
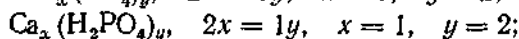
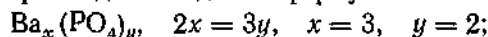


Складання формул. Можна вважати, що солі утворені із залишків основ і залишків кислот. Для складання формул солей слід виконувати правило: абсолютне значення добутку заряду та числа залишків основи дорівнює абсолютному значенню добутку заряду та числа кислотних залишків.

$$\text{Для } \text{K}_x^{\text{+}m}\text{A}_y^{\text{-}n} \quad m \cdot x = n \cdot y,$$

де K — залишок основи; A — кислотний залишок; m — заряд залишку основи; y — число кислотних залишків, n — заряд кислотного залишку; x — число залишків основи.

Розглянемо приклади складання формул:



Отже, одержимо формули таких солей:



Таблиця 35. Розчинність солей та основ у воді

Аніони	Катіони																		
	K ⁺	Na ⁺	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Al ³⁺	Cr ³⁺	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Ag ⁺	Hg ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺	Sr ²⁺	Cu ²⁺
OH ⁻	P	P	P	M	H	H	H	H	H	H	H	H	H	—	—	—	H	H	H
Cl ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	H	P	M	P	P
Br ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	H	H	M	M	P	P
I ⁻	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P	P	P	P	H	H	H	H	M	—
S ²⁻	P	P	P	P	P	—	—	H	—	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
SO ₃ ²⁻	P	P	H	H	H	—	—	H	—	H	H	H	H	—	—	H	—	H	
SO ₄ ²⁻	P	P	H	M	P	P	P	P	P	P	P	P	P	M	M	P	H	P	P
PO ₄ ³⁻	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H
CO ₃ ²⁻	P	P	H	H	H	—	—	H	—	H	H	H	H	H	H	—	H	—	—
SiO ₃ ²⁻	P	P	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	H	—	—	—	H	—	H
NO ₃ ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
CH ₃ COO ⁻	P	P	P	P	P	P	P	P	—	P	P	P	P	M	M	P	P	P	P

Примітка. P — розчинна у воді сполука, H — нерозчинна, M — малорозчинна, (—) — розкладається у воді, гідролізується або не існує.

Номенклатура. Назви солей складаються з назв кислотного залишку в називному відмінку і залишку основи в родовому відмінку (без слова іон):

MgCl₂ — хлорид магнію

Na₂S — сульфід натрію

Ca (HS)₂ — гідросульфід кальцію

Mg₃N₂ — нітрид магнію

K₂SO₃ — сульфит, сульфат (IV) калію

Al₂ (SO₄)₃ — сульфат алюмінію

KAl (SO₄)₂ — сульфат алюмінію-калію

K₂NaPO₄ — ортофосфат калію-натрію (2 : 1)

Ca (ClO) Cl — гіпохлорит-хлорид кальцію

Ba (PO₃)₂ — метафосфат барію

Ba₃ (PO₄)₂ — ортофосфат барію

Ba₃P₂O₇ — дифосфат барію

Ca (H₂PO₄)₂ — дигідрофосфат кальцію

CaHPO₄ — гідрофосфат кальцію

Mg (OH) Cl — хлорид гідроксимагнію

(MgOH)₂ SO₄ — сульфат гідроксимагнію

(FeOH)₂ SO₄ — сульфат гідроксизаліза (II)

(FeOH) SO₄ — сульфат гідроксизаліза (III)

[Fe (OH)₂]₂ SO₄ — сульфат дигідроксизаліза (III)

(MgOH)₂ PO₄ — фосфат гідроксимагнію

Fe (OH)₂ (CH₃COO) — ацетат дигідроксизаліза (III)

Na₂O₂ — пероксид натрію

BaO₂ — пероксид барію

Fe₃O₄ ↔ Fe (FeO)₂ — ферит, ферат (III) заліза (II)

Pb₂O₃ ↔ PbPbO₃ — металлюмбат (IV) свинцю (II)

Pb₃O₄ ↔ Pb₂PbO₄ — ортоплумбат (IV) свинцю (II)

K₄Fe (CN)₆ — гексацианоферат (II) калію

K₃Fe (CN)₆ — гексацианоферат (III) калію

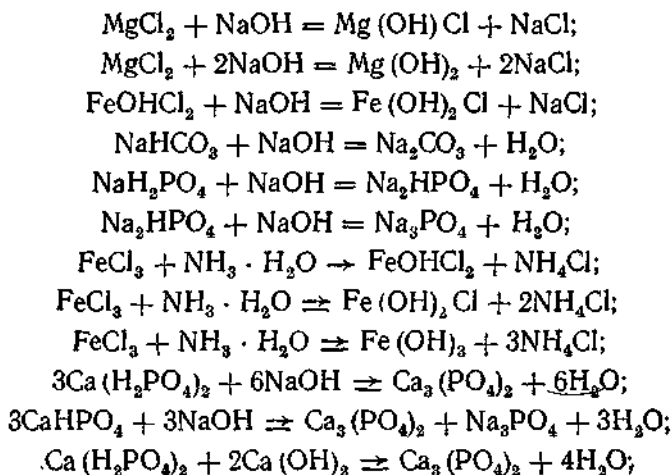
Назви катіонів або аніонів подвійних чи змішаних солей вживаються в алфавітному порядку:

$KAl(SO_4)_2$ — сульфат алюмінію-калію,
 $NH_4Fe(SO_4)_2$ — сульфат амонію-заліза (III),
 $CaCl(OCl)$ — гіпохлорит-хлорид кальцію, або
хлорат (I)-хлорид кальцію.

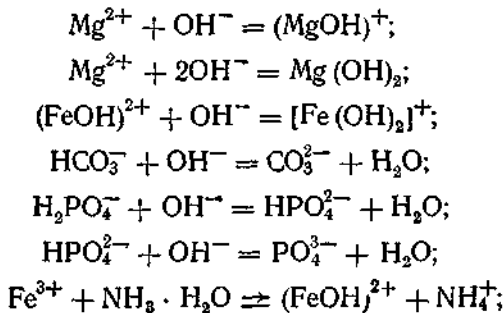
Фізичні властивості. Солі — це тверді кристалічні речовини. Залишки основ і кислот у солях зв'язані між собою, як правило, іонним зв'язком. Солі мають різний колір і характеризуються неоднаковою розчинністю у воді (табл. 35).

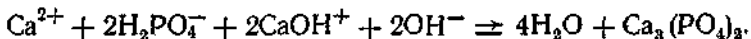
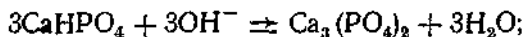
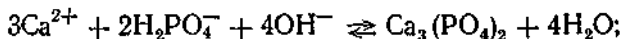
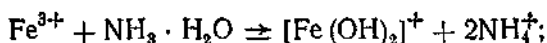
Хімічні властивості. 1. Солі реагують з лугами або з гідроксидом амонію. Внаслідок цього утворюються нові солі (середні, кислі, основні) та гідроксид або основна сіль (залежно від молярних співвідношень реагентів).

Молекулярні рівняння:



Іонні рівняння:

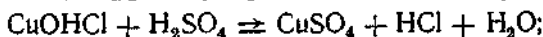
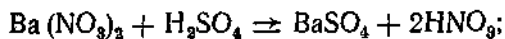
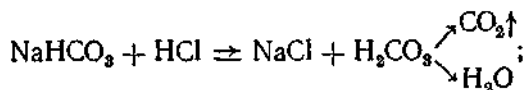
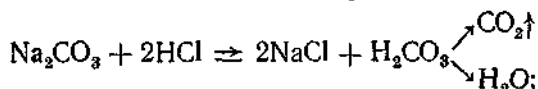




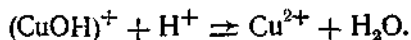
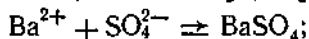
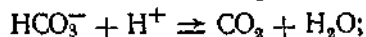
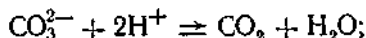
2. Солі взаємодіють з кислотами з утворенням (залежно від молярних співвідношень реагентів) різних сполук.

А. Нова кислота та нова сіль:

Молекулярні рівняння:

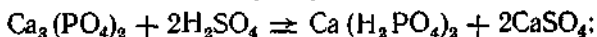


Іонні рівняння:

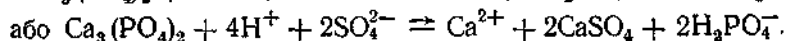
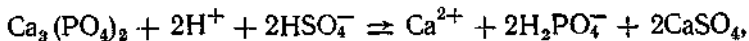


Б. Кисла та середня сіль:

Молекулярне рівняння:

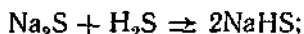


Іонні рівняння:

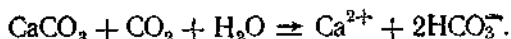
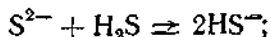


В. Кисла сіль:

Молекулярні рівняння:

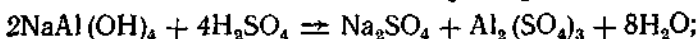
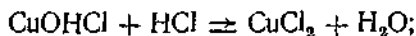
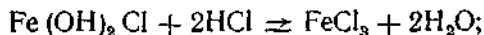
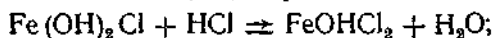


Іонні рівняння:

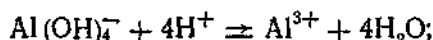
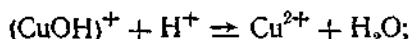
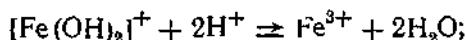
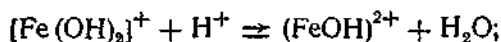


Г. Одна або дві середні солі, основна сіль:

Молекулярні рівняння:

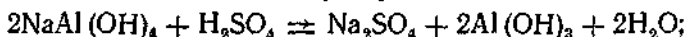


Іонні рівняння:

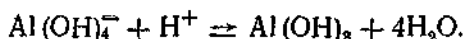


У разі відсутності надлишку кислоти в цій реакції може утворитися амфотерний гідроксид:

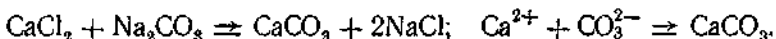
Молекулярне рівняння:



Іонне рівняння:

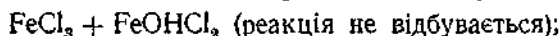
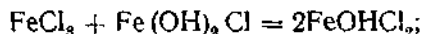
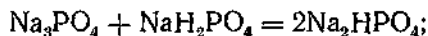


3. Солі взаємодіють між собою. Внаслідок цього утворюються нові солі. Реакції обміну між розчинами солей протікають до кінця, якщо в результаті реакції утворюється нерозчинна сіль:

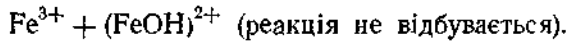
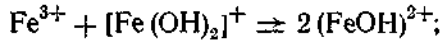
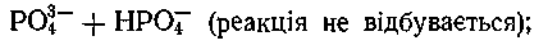


Середня сіль може реагувати з кислотою або основою сіллю того ж металу, якщо між реагентами існує проміжна за складом кислота чи основна сіль, що і буде продуктом реакції:

Молекулярні рівняння:

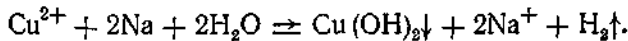
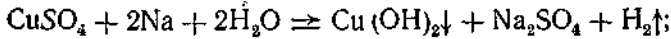


Іонні рівняння:

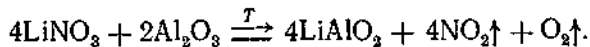
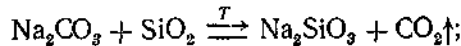


4. Солі взаємодіють з металами з утворенням нової солі та металу: $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$. Кожен метал може витіснити з розчинів солей метали, які знаходяться в ряду стандартних електродних потенціалів після нього, і не витісняє метали, що стоять перед ним: $\text{FeSO}_4 + \text{Cu}$ (реакція не відбувається).

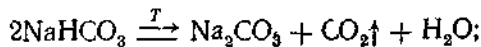
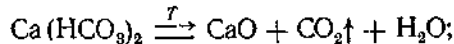
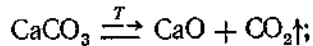
Метали, які розташовані зліва від магнію (K, Ba, Ca, Na та ін.), не використовують для витіснення металів з розчинів їх солей, оскільки вони реагують з водою з утворенням водню та лугу, що, в свою чергу, взаємодіє з сіллю з утворенням нерозчинного гідроксиду:



5. Солі взаємодіють з оксидами (кислотними або амфотерними) під час нагрівання з утворенням солі та кислотного оксиду, якщо новий оксид легший ніж вихідний:

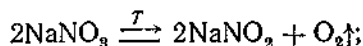
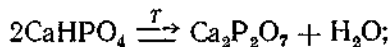
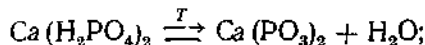


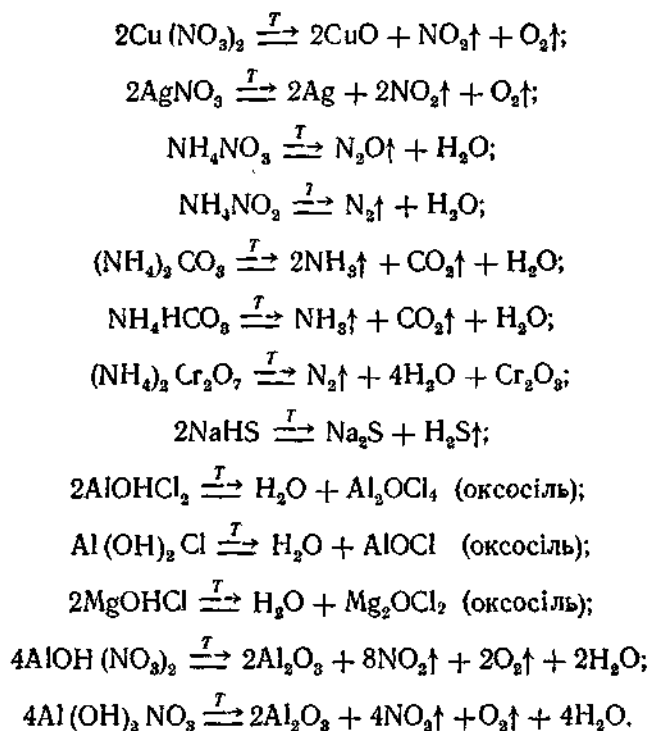
6. Солі розкладаються під час нагрівання. Залежно від природи металу та кислоти утворюються різні продукти:



Na_2CO_3 (не розкладається);

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ (не розкладається);

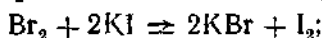
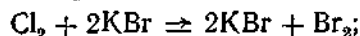
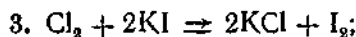
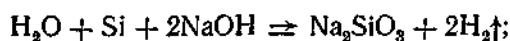
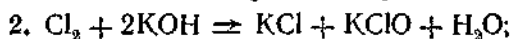
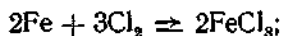
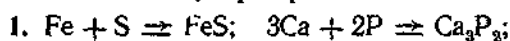


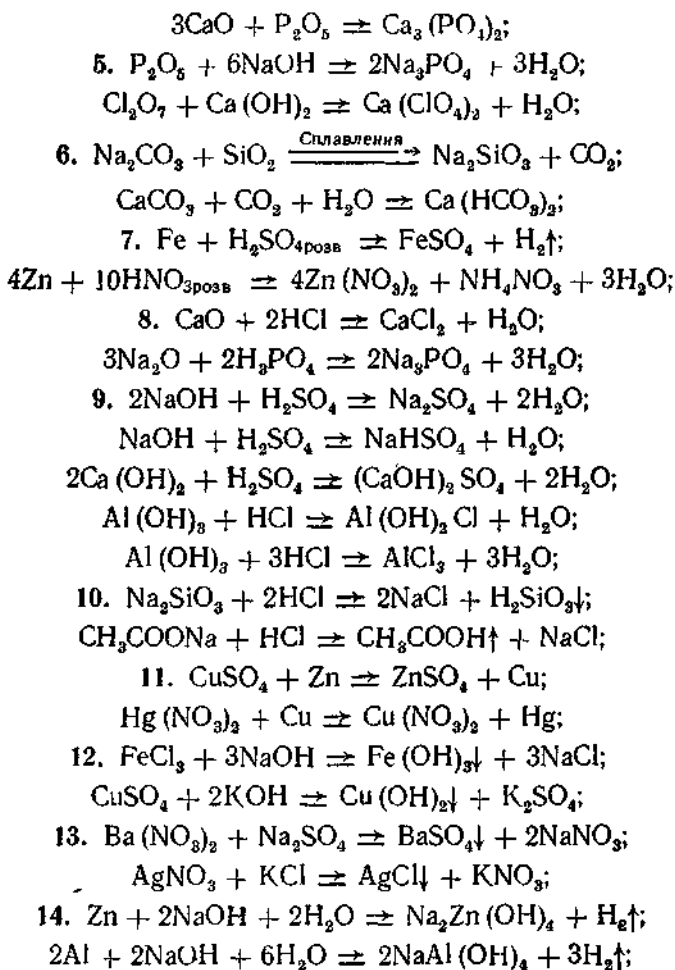


Слід звернути увагу, що внаслідок розкладу гідроксидів безкисневих солей утворюються оксосолі, а в результаті розкладу гідроксидів кисневих кислот — оксиди металів.

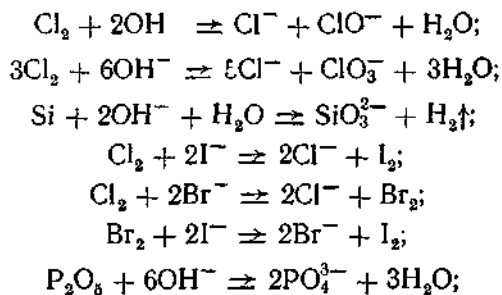
Одержання. Існує багато способів одержання солей. Наведемо рівняння деяких з них.

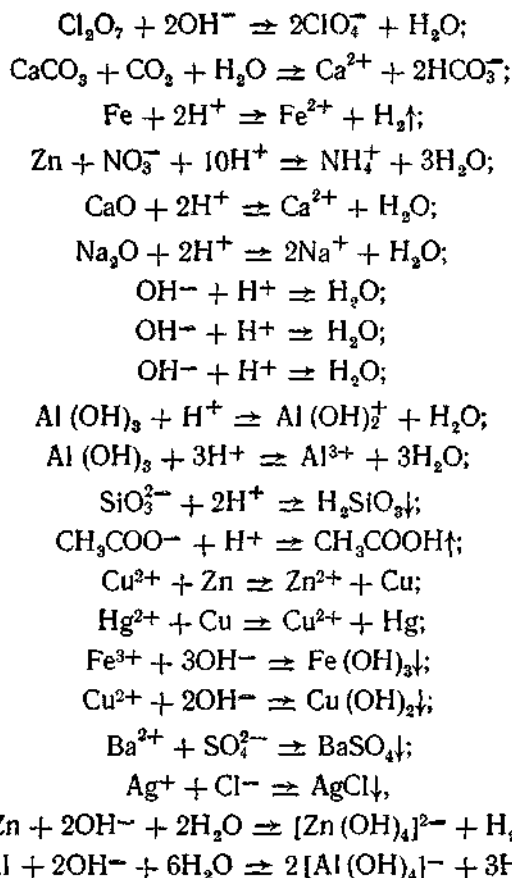
Молекулярні рівняння:





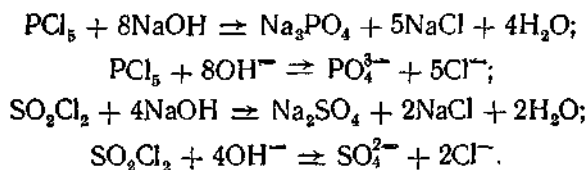
Іонні рівняння:





Номери наведених рівнянь включено до таблиці, якою можна користуватися для одержання солей (табл. 36).

У параграфах, де описано властивості оксидів, основ, кислот, солей та хімію елементів, зазначено також інші способи одержання солей, наприклад, у результаті взаємодії галогенангідридів з лугами:

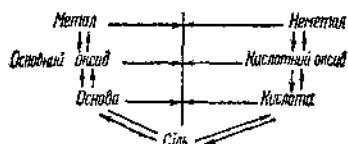


Зв'язок між основними класами неорганічних сполук. Неорганічні сполуки пов'язані між собою: з простих речовин внаслідок перетворень одержують різні складні речовини, які, в свою чергу, можна

Таблиця 36. Способи одержання солей, позначені номерами

Речовини	Метали	Основні оксиди	Гідроксиди		Солі
			розчинні у воді (луги)	нерозчинні у воді	
Неметали (крім кисню)	1	—	2	—	3
Кислотні оксиди	—	4	5	—	6
Кислоти	7	8	9	9	10
Солі	11	—	12	—	13
Метали	—	—	14	—	11

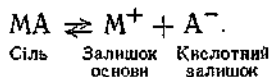
перетворити на вихідні прості. Цей зв'язок можна зобразити у вигляді схеми:



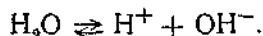
Взаємний зв'язок між сполуками та їх перетвореннями свідчить про єдність елементного складу речовин.

10.7. ГІДРОЛІЗ СОЛЕЙ

Водні розчини різних солей мають неоднакові значення рН. Наприклад, у розчині NaCl рН 7, у розчинах CH_3COONa , Na_2CO_3 рН > 7 ; у розчинах NH_4Cl , FeCl_3 рН < 7 . У чому причина цієї різниці? Як відомо, більшість солей є сильними електролітами. У водних розчинах солей відбувається їх дисоціація:



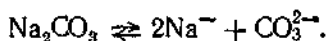
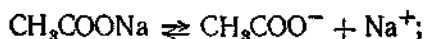
Вода, хоча і дуже слабко, теж дисоціює на іони:



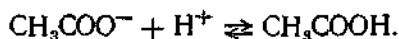
Позитивні іони залишків основ і негативні іони залишків кислот, на які дисоціюють солі, можуть сполучатися з протилежно зарядженими гідроксид-іонами OH^- або водень-іонами H^+ , на які дисоціює вода. Якщо внаслідок цього утворюються малорозчинні основи (основні солі) або малодисоційовані кислоти (кислі солі), рівновага дисоціації води зміщується вправо. У результаті з води вивільняються іони H^+ або OH^- і реакція стає кислою або лужною.

Визначення. Обмінна реакція солі з водою, в результаті якої утворюється малодисоційована або малорозчинна сполука, називається *гідролізом солей*. Розглянемо гідроліз солей різного складу.

Солі, утворені сильною основою та слабкою кислотою. До них належать, зокрема, CH_3COONa , Na_2CO_3 , KCN . У водних розчинах ці солі дисоціюють повністю:

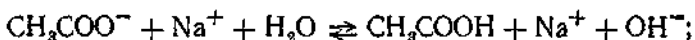


Іон CH_3COO^- з водень-іоном утворює молекулу слабого електроліту — оцтової кислоти:



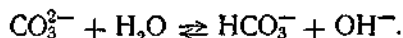
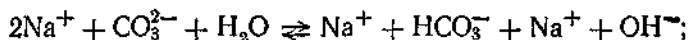
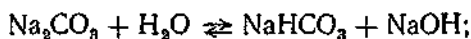
Рівновага дисоціації води зміщується вправо, збільшується концентрація гідроксид-іонів, розчин стає лужним ($\text{pH} > 7$).

У іонному рівнянні гідролізу слабкі електроліти (вода, малорозчинні сполуки) записуються в молекулярній формі:



Солі сильної основи та слабкої кислоти підлягають гідролізу, реакція розчину лужна ($\text{pH} > 7$).

Гідроліз солей, утворених сильною основою та слабкою багатоосновною кислотою, може відбуватися ступінчасто. Однак, як правило, він проходить тільки за першим ступенем, тобто за участю однієї молекули води:



У цьому разі реакція розчину є лужною.

Солі, утворені слабкою основою та сильною кислотою. До них належать NH_4Cl , FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Наприклад, хлорид амонію у розчині дисоціює:

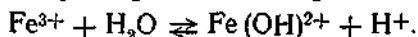


Амоній-іони (NH_4^+), зустрічаючись з гідроксид-іонами води, утворюють молекули малодисоційованої основи NH_4OH . Рівновага дисоціації води зміщується вправо, збільшується концентрація водень-іонів:



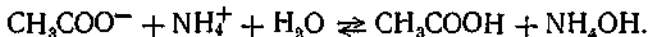
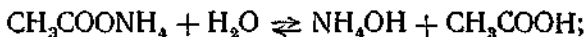
Солі слабкої основи та сильної кислоти підлягають гідролізу, реакція розчину кисла ($\text{pH} < 7$).

Гідроліз солей, утворених слабкими дво- і трикислотними основами та сильною кислотою, може відбуватися ступінчасто. Однак, як правило, він проходить за першим ступенем, тобто за участю однієї молекули води:



У цьому разі реакція розчину є кислою. Гідроліз FeCl_3 відбувається переважно за першим ступенем.

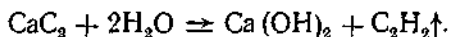
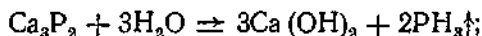
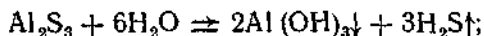
Солі, утворені слабкою основою та слабкою кислотою. До них належать $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, Al_2S_3 . Наприклад, під час гідролізу ацетату амонію $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ацетат-іони зв'язують іони H^+ , утворюючи слабкодисоційовану оцтову кислоту CH_3COOH ; амоній-іони NH_4^+ зв'язують іони OH^- , утворюючи слабку основу — гідроксид амонію NH_4OH :



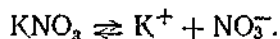
Реакція розчину залежить від константи дисоціації продуктів гідролізу — основи та кислоти. У цьому разі константи дисоціації NH_4OH і CH_3COOH приблизно рівні. Тому реакція розчину є нейтральною.

Солі слабкої основи та слабкої кислоти підлягають гідролізу, реакція розчину залежить від співвідношення констант дисоціації продуктів гідролізу.

Реакція гідролізу — оборотний процес. Під час нагрівання або розведення розчину солі гідроліз посилюється. Якщо продукти гідролізу виводити із сфери реакції, гідроліз відбувається необоротно:



Солі, утворені сильною основою та сильною кислотою. До них належать NaCl , KNO_3 , Na_2SO_4 . Наприклад, KNO_3 у розчині дисоціює за рівнянням:



Іон K^+ з гідроксид-іоном не утворює слабкої основи, а іон NO_3^- з водень-іоном не утворює слабкої кислоти. Тому рівновага дисоціації води не порушується. Реакція розчину залишається практично нейтральною ($\text{pH} \approx 7$).

Солі сильної основи та слабкої кислоти не підлягають гідролізу, реакція розчину є нейтральною (рН7).

Таким чином, *гідроліз солей відбувається лише тоді, коли до складу солі входить катіон слабкої основи або аніон слабкої кислоти (чи одночасно обидва). Солі, які складаються з катіону сильної основи та аніону сильної кислоти, гідролізу не підлягають.*

Можна складати іонні рівняння гідролізу солей, не записуючи молекулярних рівнянь. Для цього слід написати формулу солі у вигляді іонів, на які вона дисоціює, і передбачити, який з цих іонів утворить (катіон солі — з гідроксид-іонами, аніон солі — з водень-іонами) нерозчинну у воді або малодисоційовану сполуку. Якщо утворюється слабка основа або основна сіль (вивільняються водень-іони H^+), середовище стає кислим; якщо утворюється слабка кислота або кисла сіль (вивільняються гідроксид-іони OH^-), середовище стає лужним. Катіони сильних основ або аніони сильних кислот у реакції гідролізу участі не беруть, тому в рівняння реакції їх включати не слід. Розглянемо приклади гідролізу окремих солей.

1. Гідроліз CH_3COONa : під час дисоціації цієї солі утворюються іони CH_3COO^- і Na^+ ; ацетат-іону відповідає слабка кислота CH_3COOH , натрій-іону — сильна основа $NaOH$, яка повністю дисоціює, тому в реакції гідролізу натрій-іони участі не беруть:

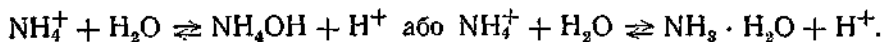


2. Гідроліз Na_2CO_3 : карбонат-іону відповідає слабка двохосновна кислота H_2CO_3 , отже, відбувається гідроліз за першим ступенем з утворенням гідрокарбонат-іону HCO_3^- ; натрій-іони участі в гідролізі не беруть:

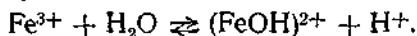


Під час нагрівання відбувається повний гідроліз: $CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons CO_2 \uparrow + 2OH^-$.

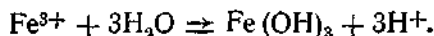
3. Гідроліз NH_4Cl : амоній-іону NH_4^+ відповідає слабка основа NH_4OH , хлорид-іону Cl^- — сильна кислота HCl , яка повністю дисоціює, тому в реакції гідролізу хлорид-іони участі не беруть:



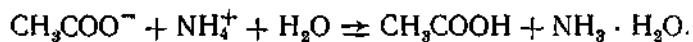
4. Гідроліз $Fe(NO_3)_3$: залізо (III)-іону Fe^{3+} відповідає слабка багатокислотна основа, нітрат-іону NO_3^- — сильна кислота HNO_3 , яка повністю дисоціює, тому в реакції гідролізу нітрат-іони участі не беруть, а гідроліз відбувається за першим ступенем:



Під час нагрівання іде повний гідроліз:



5. Гідроліз $\text{CH}_3\text{COONH}_4$: внаслідок дисоціації цієї солі утворюються іони CH_3COO^- і NH_4^+ , які відповідають слабким електролітам CH_3COOH і NH_4OH :



6. Гідроліз KNO_3 : під час дисоціації цієї солі утворюються іони K^+ і NO_3^- , які відповідають сильним електролітам KOH і HNO_3 , що повністю дисоціюють на іони, отже, сіль KNO_3 гідролізу не підлягає.

РОЗДІЛ ДРУГИЙ

НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

11. НЕМЕТАЛИ

11.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Положення в періодичній системі. Із 110 відомих елементів 22 є неметалами. У періодичній системі неметали розташовані тільки в головних підгрупах у кінці малих і великих періодів (табл. 37).

Будова атома. Електронні конфігурації атомів неметалів наведені в табл. 15. Усі неметали — *p*-елементи, крім водню та гелію — *s*-елементів. Під час хімічних реакцій атоми неметалів можуть приєднувати електрони, виявляючи властивості окисників. Здатність приєднувати електрони підвищується зі збільшенням порядкового номера неметалу в періоді та зменшується з його зростанням в групі. За здатністю приєднувати електрони елементи можна розташувати у такій послідовності $F > O > Cl > N > S > C > P > H > Si$. Фтор — найбільш електронегативний елемент (п. 6.4).

Фізичні властивості. За звичайних умов неметали — це гази (водень, азот, фтор, хлор), рідини (бром) та тверді речовини (сірка, вуглець, йод, фосфор та ін.). Неметали — діелектрики (хлор, сірка, йод, фосфор) або напівпровідники (кремній), лише графіт є провідником. Вони погано проводять теплоту, крихкі. Багато неметалів розчиняються в органічних розчинниках.

Хімічні властивості. Типові неметали взаємодіють з металами, утворюючи сполуки з іонним зв'язком (хлорид калію KCl , оксид магнію MgO , сульфід натрію Na_2S).

Під час взаємодії неметалів утворюються сполуки з ковалентним зв'язком. Наприклад, у воді H_2O , аміаку NH_3 зв'язок ковалентний полярний, в метані CH_4 — ковалентний неполярний. З киснем неметали утворюють оксиди, переважна більшість яких належить до кислотних, а з воднем — леткі водневі сполуки.

11.2. ІНЕРТНІ ЕЛЕМЕНТИ

Елементи головної підгрупи восьмої групи — гелій, неон, аргон, криптон, ксенон, радон — називаються інертними (благородними газами). Їх атоми мають максимально заповнені (завершені) зовнішні енергетичні рівні, які дуже стійкі. Тому інертні елементи хімічно мало

Таблиця 37. Розташування неметалів у періодичній системі елементів

Період	Група					
	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	—	—	—	—	¹ H	² He
2	⁵ B	⁶ C	⁷ N	⁸ O	⁹ F	¹⁰ Ne
3	—	¹⁴ Si	¹⁵ P	¹⁶ S	¹⁷ Cl	¹⁸ Ar
4	—	—	³³ As	³⁴ Se	³⁵ Br	³⁶ Kr
5	—	—	—	⁵² Te	⁵³ I	⁸⁶ Xe
6	—	—	—	—	⁸⁵ At	⁸⁶ Rn
Формули вищих оксидів	R ₂ O ₃	RO ₂	R ₂ O ₅	RO ₃	R ₂ O ₇	—
Формули летких водневих сполук	—	RH ₄	RH ₃	RH ₂	RH	—

активні. Вони не сполучаються один з одним, не взаємодіють з воднем і металами. У 1962 р. було одержано тетрафторид ксенону XeF₄. Зараз відомі сполуки криптону, ксенону та радону з фтором та киснем. Молекули інертних елементів складаються з одного атома.

12. ГОЛОВНА ПІДГРУПА СЬОМОЇ ГРУПИ

12.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

До головної підгрупи сьомої групи належать галогени (фтор, хлор, бром, йод, астат) та водень. Водень за своїми властивостями відрізняється від галогенів, тому його буде розглянуто окремо.

Будова атома. Галогени мають однакову будову зовнішнього енергетичного рівня (s^2p^5), яка схожа на будову наступних у періоді інертних елементів (табл. 38). Тому вони виявляють виражені неметалічні властивості. p^5 -Елементи мають по одному неспареному p -електрону. Всі вони, крім фтору, містять на зовнішньому рівні вільні d -орбіталі, на які під час збудження атома можуть переходити розпаровані електрони s - і p -орбіталей. Тому найнижчий ступінь окислення всіх елементів —1, найвищий (крім фтору) +7.

Гідриди, оксиди та гідрати оксидів мають виражені кислотні властивості. Їх сполуки з металами — солі. Тому ці елементи називаються галогенами, що в перекладі з грецької означає «солероди».

У групі в напрямку зверху вниз неметалічні властивості дещо послаблюються згідно зі зменшенням значень електронегативностей. Гідриди виявляють відновні властивості, кисневі сполуки в позитивних ступенях окислення — окисні.

Отже, елементи головної підгрупи сьомої групи — хімічні аналоги. Електронні конфігурації їх зовнішніх рівнів і властивості повто-

різниця в черзі період: $\Delta Z (F-Cl) = 8$; $\Delta Z (Cl-Br) = 18$; $\Delta Z (Br-I) = 18$; $\Delta Z (I-At) = 32$, де ΔZ — різниця значень порядкових номерів або зарядів ядер відповідних пар елементів.

Ці особливості елементів є підтвердженням періодичного закону Д. Менделєєва.

Поширення в природі. Галогени — хімічно активні елементи, тому в природі вони трапляються лише у складі сполук, виявляючи

Таблиця 38. Характеристика галогенів

Елемент		Порядковий номер	Електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня	Найхарактерніші ступені окислення	Формули	
Назва	Символ				окислу в найвищому ступені окислення	гідрату вищого оксиду
Фтор	F	9	$2s^2 2p^5$	-1,0	—	—
Хлор	Cl	17	$3s^2 3p^5$	-1,0, +1, +3, +5, +7	E_2O_7	NEO_4
Бром	Br	35	$4s^2 4p^5$	-1,0, +1, +3, +5, +7	E_2O_7	NEO_4
Йод	I	53	$5s^2 5p^5$	-1,0, +1, +3, +5, +7	E_2O_7	NEO_4
Астат	At	85	$6s^2 6p^5$	-1,0, +1, +3, +5, +7	E_2O_7	NEO_4

Примітка. Формула гідриду у найнижчому ступені окислення — EH.

ступінь окислення —1. Приклади природних сполук галогенів: фтору — плавиковий шпат CaF_2 , хлору — кам'яна (кухонна) сіль $NaCl$, сильвініт $NaCl \cdot KCl$, карналіт $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

Бром і йод у вигляді солей лужних металів як домішки входять до складу мінералів, що містять хлор. Сполуки бромиду та йодиду є у воді бурових свердловин, у воді морів та деяких озер, а також у морських водоростях. Із популяції цих водоростей добувають йод. В організмі людини міститься близько 10^{-5} кг йоду.

Фізичні властивості. Лінійні молекули простих речовин галогенів складаються з двох атомів, зв'язаних неполярним ковалентним σ -зв'язком. Загальна формула — Hal_2 : F_2 , Cl_2 , Br_2 , I_2 .

Фтор — газ зеленувато-жовтого кольору. Внаслідок сильного охолодження він перетворюється на рідину.

Хлор — жовто-зелений газ, майже в два з половиною рази важчий за повітря. За кімнатної температури під тиском близько 607 950 Па він також перетворюється на рідину. За звичайних умов в одному об'ємі води розчиняється близько 2,5 об'ємів хлору. Розчин хлору у воді називається хлорною водою. Хлорна вода має зеленуватий колір і запах хлору.

Бром — важка темно-бура рідина. Він легко випаровується, утворюючи червоно-буру пару. Потрапляючи на шкіру людини, бром викликає тяжкі опіки. Він мало розчинний у воді, краще розчиняється в органічних речовинах: спирті, ефірі, хлороформі.

Йод — тверда кристалічна речовина темно-сірого кольору із слабким металічним блиском. У вузлах кристалічної ґратки йоду містяться молекули I_2 . Тип його ґратки — молекулярний. Під час слабого нагрівання йод із твердого стану переходить у газоподібний — сублимується. Внаслідок охолодження він з газоподібного

Таблиця 39. Фізичні властивості галогенів

Елемент	Порядковий номер	Радіус атома, нм	Стан за звичайних умов	Колір	Температура плавлення, °С	Температура кипіння, °С	Густина, кг/м ³
Фтор	9	0,064	Газ	Світло-зелений	-218,0	-188,2	1000 (у рідкому стані)
Хлор	17	0,099	Газ	Жовто-зелений	-101,0	-34,0	1570 (у рідкому стані)
Бром	35	0,114	Рідина	Темно-бурий	-7,3	59,0	3120
Йод	53	0,133	Кристали	Темно-сірий	113,7	184,0	4930

стану одразу переходить у твердий стан, не перетворюючись на рідину. Йод мало розчинний у воді, але добре розчиняється в органічних розчинниках. Під дією вільного йоду крохмаль набуває синього кольору.

Усі галогени мають різкий запах, викликають подразнення дихальних шляхів, отруюють організм.

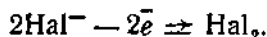
Між фізичними властивостями галогенів і будовою їх атомів існує зв'язок (табл. 39). Із збільшенням порядкового номера (заряду ядра) елемента зростає радіус атома (число енергетичних рівнів у атомі елемента), посилюється забарвлення галогенів, підвищуються їх густина, температура плавлення та кипіння.

Хімічні властивості. Електронегативність галогенів із збільшенням порядкового номера зменшується від фтору до йоду.

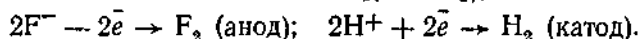
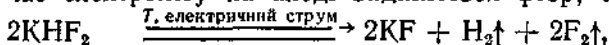
Фтор є найбільш електронегативним елементом і найсильнішим окисником з усіх простих речовин, тому не виявляє позитивного ступеня окислення. Фтор витісняє із сполук хлор, бром та йод, хлор витісняє бром і йод (але не фтор), бром — лише йод. Йод не витісняє з сполук жодного галогену. Окисні властивості галогенів від фтору до йоду посилюються.

Одержання. Способи одержання галогенів ґрунтуються на окисно-відновних реакціях. Під дією окисників ($KMnO_4$, MnO_2 , $KClO_3$, H_2O_2 , $K_2Cr_2O_7$, галогени, електричний струм) на сполуки, в яких

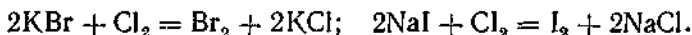
галогени виявляють ступінь окислення -1 , відбувається такий процес:



Фтор добувають електролізом розплавленого гідрофториду калію KHF_2 або розчину фториду калію у фтороводневій кислоті HF . Під час електролізу на аноді виділяється фтор, а на катоді — водень:



Бром та йод добувають дією хлору на розчин їх солей:



Використання. Фтор використовують для добування фторорганічних сполук, наприклад фторпласту, стійкого до дії концентрованих кислот, лугів, розчинників і окисників. Із фторопласту виготовляють хімічну апаратуру. Сполуки фтору застосовують у медицині.

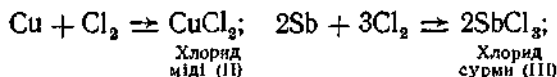
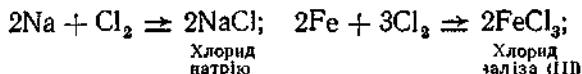
Хлор використовують для виготовлення хімікатів і хлорорганічних речовин, дезінфекції питної води, відбілювання тканин і паперу, добування рідкісних і кольорових металів із руд.

Солі бромю застосовують у виробництві броморганічних речовин, фотопластинок, фотоплівок, різних лікарських речовин та деяких барвників.

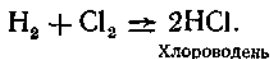
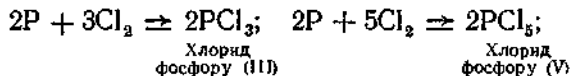
З йоду виготовляють ліки, його спиртовим розчином дезінфікують рани.

12.2. ХЛОР

Хімічні властивості. Хлор — хімічно активний неметал, сильний окисник. Він взаємодіє майже з усіма простими речовинами:

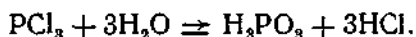
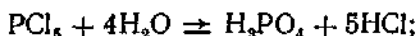


і багатьма неметалами:

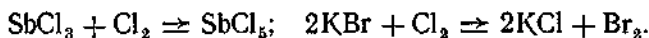
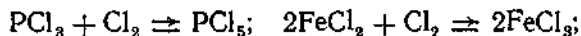


З киснем, азотом і вуглецем хлор безпосередньо не сполучається. Сполуки хлору з металами належать до класу солей, а з неметалами — до класу галогенангідридів кислот, які мають ковалентний тип

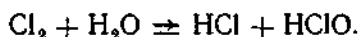
зв'язку та розкладаються водою з утворенням відповідних кислот:



Хлор взаємодіє не лише з простими, але й з складними речовинами:



З водою хлор утворює хлорну воду — суміш хлороводневої (HCl) та хлоратної (I) (HClO) кислот:

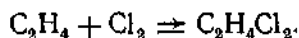


Хлоратна (I) кислота нестійка, вона розкладається з виділенням атомарного кисню:



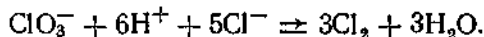
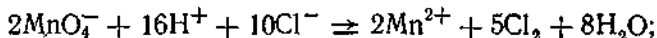
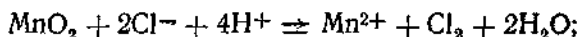
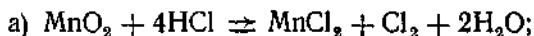
Тому хлорна вода є сильним окисником.

З органічними речовинами хлор вступає в реакції заміщення (за простими зв'язками) і приєднання (за кратними зв'язками):



Під дією хлору більшість органічних барвників руйнується, перетворюючись на безбарвні речовини. Знебарвлення відбувається лише за наявності води або її пари, що підвищує хімічну активність хлору.

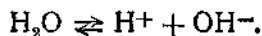
Одержання. В лабораторії хлор одержують дією окисників на хлороводневу кислоту під час нагрівання:



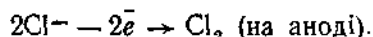
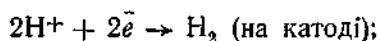
У промисловості хлор добувають електролізом водного концентрованого розчину хлориду натрію. В розчині хлорид натрію повністю дисоціює:



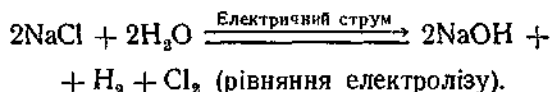
Вода теж дисоціює, але слабо:



Щодо процесу пропускання електричного струму на електродах відбуваються такі процеси:



У водних розчинах натрій-іони не відновлюються на катоді внаслідок дуже низького значення їх електродного потенціалу. У розчині накопичується гідроксид натрію:



Таким чином, електролізом водного розчину хлориду натрію одержують хлор, водень і гідроксид натрію.

12.3. ХЛОРОВОДЕНЬ І ХЛОРОВОДНЕВА КИСЛОТА

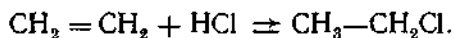
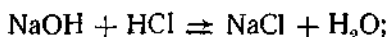
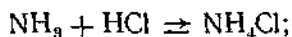
Будова молекули. Молекулярна формула хлороводню — HCl , електронна — $\text{H}:\ddot{\text{Cl}}:$, структурна — $\text{H}-\text{Cl}$.

Атоми в лінійній молекулі хлороводню зв'язані ковалентним полярним σ -зв'язком. Хлор у цій сполуці має найнижчий ступінь окислення -1 .

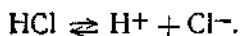
Фізичні властивості. Хлороводень HCl — безбарвний газ з неприємним різким запахом. Він легко розчиняється у воді з виділенням великої кількості теплоти. В одному об'ємі води може розчинитися до 500 об'ємів хлороводню. Розчин хлороводню у воді називається хлороводною, хлоридною (соляною) кислотою. Хлороводнева кислота з різною масовою часткою хлороводню має різну густину (див. табл. 27).

На повітрі хлороводень димить, оскільки з водяною парою, що міститься в повітрі, утворює туман, який складається з дрібних крапельок хлороводневої кислоти.

Хімічні властивості. Хлороводень взаємодіє з аміаком, лугами, органічними речовинами тощо:

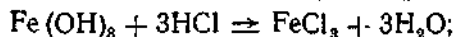
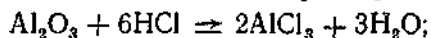
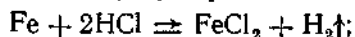


У лабораторній практиці здебільшого використовують не сам хлороводень, а хлороводневу кислоту, що є сильною кислотою. У водному розчині вона майже повністю дисоціює:

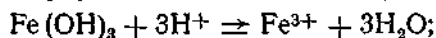
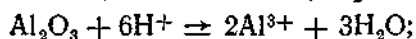
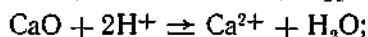
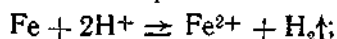


Хлороводнева кислота — слабкий окисник за рахунок іонів H^+ , тому вона взаємодіє лише з металами, які стоять в ряду стандартних електродних потенціалів перед воднем. Реагує вона з основними та амфотерними оксидами, основами, амфотерними гідроксидами та солями:

Молекулярні рівняння:



Іонні рівняння:



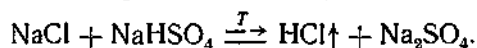
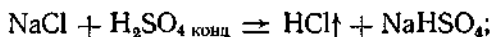
Внаслідок взаємодії хлороводневої кислоти та її солей з нітратом срібла утворюється білий осад хлориду срібла, нерозчинний в азотній кислоті:



Це — якісна реакція на хлорид-іон Cl^- .

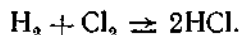
Хлороводнева кислота, як і інші галогеноводневі кислоти, виявляє відновні властивості, що використовують для добування хлору (п. 12.2).

Одержання. В лабораторії хлороводень одержують під час нагрівання сухого хлориду натрію з концентрованою сірчаною кислотою. Реакція відбувається в дві стадії:



Реакція відбувається до кінця завдяки виділенню хлороводню у вигляді газу. Хлороводень у 1,26 раза важчий за повітря, тому його збирають, опустивши газовідвідну трубку в суху посудину.

У промисловості хлороводень добувають за попередньою реакцією, а також безпосереднім сполученням хлору з воднем, спалюючи водень у струмені хлору:



Хлороводнева кислота входить до складу шлункового соку людей і тварин. Вона необхідна для процесу травлення. Розчин хлоро-

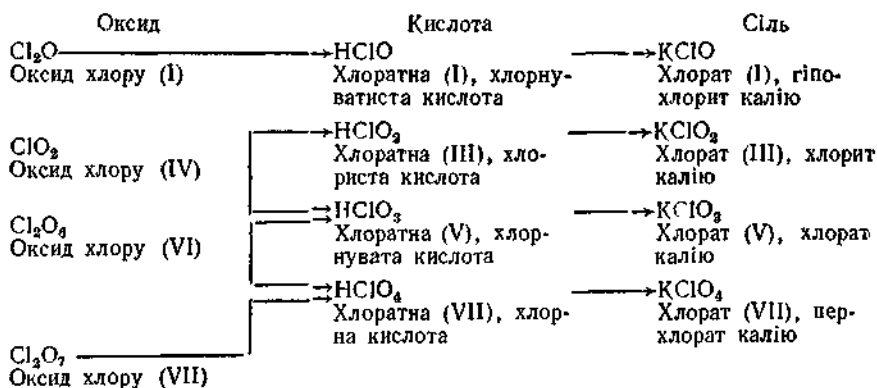
водневої кислоти вживають хворі, що мають знижену кислотність шлункового соку. Хлороводневу кислоту використовують для добування її солей, клею, вугільної кислоти, видалення оксидної плівки з поверхні сталевих і залізних виробів перед покриттям їх захисним шаром іншого металу (нікелювання, сріблення, хромування).

Солі хлороводневої кислоти. Хлориди більшості металів легко розчиняються у воді. Хлорид срібла AgCl , хлорид ртуті (I) Hg_2Cl_2 , хлорид міді (I) CuCl практично нерозчинні у воді. Хлорид свинцю PbCl_2 — малорозчинна сіль.

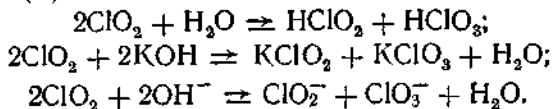
Найважливішими солями хлороводневої кислоти є такі хлориди: натрію NaCl , калію KCl , цинку ZnCl_2 , барію BaCl_2 . Хлорид натрію широко застосовується в харчовій промисловості. Він є сировиною для добування хлору, гідроксиду натрію, хлороводневої кислоти, соди. Його використовують для виготовлення мила та фарбування тканин. Хлорид калію є добривом. Розчином хлориду цинку обробляють дерев'яні залізничні шпали та телеграфні стовпи, щоб запобігти їх загниванню. Хлоридом цинку користуються під час паяння для видалення оксидів з поверхні металу. Хлорид барію застосовують для боротьби з шкідниками сільського господарства.

12.4. КИСНЕВІ СПОЛУКИ ХЛОРУ

У сполуках з киснем хлор виявляє позитивні ступені окиснення +1, +3, +4, +5, +6, +7. Зв'язок кисневих сполук хлору представлений на схемі:



Оксид хлору (IV) відповідає двом кислотам — хлоратній (III) та хлоратній (V):



Оксид хлору (VI) теж відповідає двом кислотам — хлоратній (V) та хлоратній (VII).

Усі оксиди — вибухові речовини.

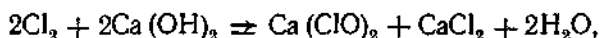
У вільному стані на сьогодні добуто лише хлоратну (VII) кислоту HClO_4 . Інші кисневмісні кислоти хлору існують тільки у водному розчині. Усі вони мають звичайні кислотні властивості. Їх сила зростає в ряду HClO , HClO_2 , HClO_3 , HClO_4 із збільшенням ступеня окислення хлору та радіуса аніона. Ці кислоти є сильними окисниками. Солі всіх кислот добуто в кристалічному стані. Найбільше практичне значення мають солі хлоратної (I), хлоратної (V) та хлоратної (VII) кислот.

Хлорати (I) утворюються в результаті взаємодії хлору з розчинами лугів за кімнатної та більш низької температури:



Суміш хлорату (I) та хлориду натрію чи калію називається жавелевою водою.

Під дією хлору на сухий гідроксид кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (гашене вапно) утворюється хлорне вапно — білий пухкий порошок з різким запахом:



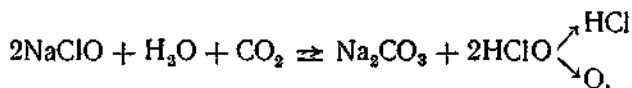
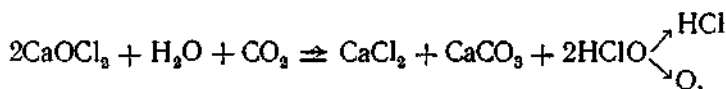
або



Хлорне вапно можна розглядати як змішану кальцієву сіль хлоратної (I) та хлороводневої кислот CaOCl_2 — хлорат (I) -хлорид кальцію. Внаслідок дії води та оксиду вуглецю (IV) на хлорне вапно або жавелеву воду утворюється хлоратна (I) кислота, яка легко розкладається під дією сонячного проміння з виділенням атсмарного кисню:

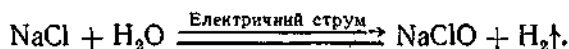


або

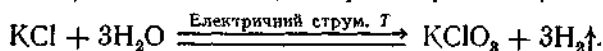
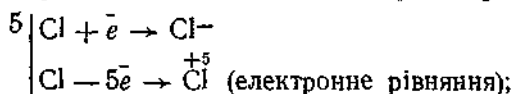
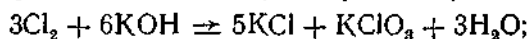


Цим обумовлена здатність хлорного вапна та жавелевої води знебарвлювати барвники та вбивати мікроорганізми. Їх використовують для відбілювання тканин і паперу, дезинфекції.

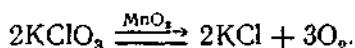
На паперових і текстильних фабриках жавелеву воду одержують електролізом водного розчину хлориду натрію за звичайної температури:



Пропусканням хлору через гарячий концентрований розчин гідроксиду калію або електролізом гарячого розчину хлориду калію одержують хлорат (V) калію KClO_3 — бертолетову сіль.



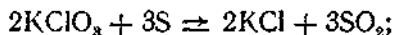
Хлорат калію — сильний окисник. Під час нагрівання за наявності каталізатора MnO_2 він розкладається з виділенням кисню:



Без каталізатора утворюються хлорат (VII) та хлорид калію:

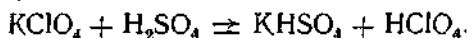


Суміш хлорату калію з горючими речовинами від удару вибухає:



Хлорат калію застосовують у сірниковій промисловості, для виготовлення вибухових речовин, добування перхлоратів та кисню в лабораторії.

Хлорна кислота HClO_4 — найстійкіша з усіх кисневмісних кислот хлору. Вона є дуже сильною. Добувають хлорну кислоту дією концентрованої сірчаної кислоти на перхлорат калію:



Хлорна кислота та її солі — дуже сильні окисники. В гарячих і концентрованих розчинах вони бурхливо (з вибухом) реагують з органічними речовинами. В розбавлених розчинах за кімнатної температури ці сполуки не вибухають.

Хлорати (VII) використовують як детонатори, для одержання хлоратної (VII) кислоти. За допомогою цієї кислоти добувають легкі кислоти з їх солей тощо.

12.5. ВОДЕНЬ

Положення в періодичній системі та будова атома. Водень — перший елемент періодичної системи елементів Д. Менделєєва. Хімічний знак — H, порядковий номер — 1, електронна конфігурація атома — $1s^1$, відносна атомна маса — 1,0078. Відомо три ізотопи водню: протій — ^1H , дейтерій — ^2H (D) і тритій — ^3H (T). Атом водню може

приєднувати електрон, як неметали, і може втрачати електрон, як метали. Неметалічні властивості у водню виражені сильніше, ніж металічні. Проста речовина водень H_2 — газ, лінійна молекула якого складається з двох атомів. З лужними металами він утворює гідриди — речовини, подібні до галогенідів. Тому водень розташовується у головній підгрупі сьомої групи, але його можна розмістити і в першій. Водень має властивості, характерні для цілого періоду.

Поширення в природі. Водень — найпоширеніший елемент космосу. Він складає більше половини маси Сонця, міститься в зірках і туманностях. На Землі водень у вигляді простої речовини трапляється рідко, він поширений у вигляді сполук — входить до складу води, рослин, тварин, нафти, кам'яного вугілля, природних газів, мінералів.

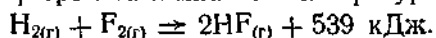
Фізичні властивості. Водень — безбарвний газ, без запаху та смаку, погано розчиняється у воді: в 1 м^3 води ($t\ 0\text{ }^\circ\text{C}$ і $p\ 101\ 325\ \text{Па}$) розчиняється $0,0245\ \text{м}^3$ водню. Він добре розчиняється в деяких металах: нікелі, паладії, платині. Водень — найлегший газ, він в 14,5 разів легший за повітря. Температура кипіння рідкого водню — $252,8\text{ }^\circ\text{C}$.

Хімічні властивості. В хімічних сполуках водень виявляє ступінь окислення $+1$ (H_2O , NH_3 , H_2S), нуль (H_2), -1 — у гідридів металів (NaH , CaH_2).

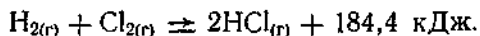
У молекулі водню зв'язок між атомами дуже міцний. Енергія зв'язку $H-H$ дорівнює $436,0\ \text{кДж/моль}$. Тому за звичайної температури активність молекулярного водню невелика.

Взаємодія з неметалами. Майже з усіма неметалами водень взаємодіє з утворенням легких сполук такого складу: EH_4 (з неметалами IV групи періодичної системи); EH_3 (V групи); EH_2 (VI групи) та EH (VII групи). Сполуки вуглецю з воднем можуть мати різноманітний склад: C_nH_{2n+2} ; C_nH_{2n} ; C_6H_6 тощо.

Швидкість реакції залежить від активності неметалу. Так, водень легко взаємодіє з фтором за кімнатної температури:



З хлором реакція в темряві та без нагрівання відбувається повільно, на світлі — швидше, під час нагрівання може статися вибух:

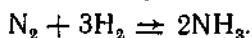


За кімнатної температури водень не взаємодіє з киснем. Якщо підпалити суміш двох об'ємів водню та одного об'єму кисню, вона вибухає. Тому таку суміш називають гримучою або гримучим газом. Водень горить у кисні:



Температура воднево-кисневого полум'я становить близько $3000\text{ }^\circ\text{C}$. З багатьма неметалами водень взаємодіє за високої температури (наприклад, з сіркою), за високої температури та тиску або за наявності каталізатора (наприклад, з азотом). З азотом водень реагує

за певних умов з утворенням аміаку:



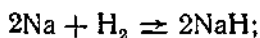
Усі водневі сполуки неметалів мають ковалентний тип зв'язку переважно полярний. Між молекулами цих сполук може утворюватися водневий зв'язок, наприклад, у рідких речовинах HF, H₂O, NH₃ тощо.

Взаємодія з оксидами металів. За високих температур водень може відновлювати метали з оксидів:

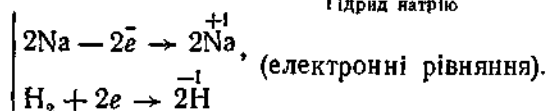


У цій реакції водень — відновник, атоми водню втрачають електрони.

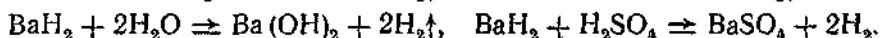
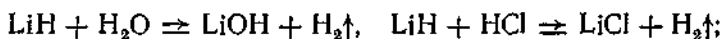
Взаємодія з металами. Водень може бути також окисником, приєднуючи електрон. Внаслідок нагрівання лужних і лужноземельних металів у атмосфері водню утворюються солеподібні речовини — гідриди:



Гідрид натрію



Гідриди металів — іонні кристалічні сполуки типу солей. Вони легко розкладаються під дією води або кислоти:



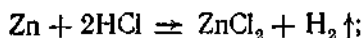
Це — окисно-відновні реакції, в яких окисником є іон H⁺, а відновником — іон H⁻.

Атомарний водень більш активний, ніж молекулярний. За кімнатної температури атомарний водень взаємодіє з сіркою, фосфором, миш'яком, киснем, відновлює метали з оксидів.

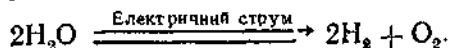
Взаємодія з органічними речовинами. З органічними речовинами водень вступає в реакції приєднання за кратним зв'язком: подвійним чи потрійним. Такі реакції називаються реакціями гідрювання, наприклад гідрювання ацетилену та рідких жирів.

Одержання. В лабораторії водень одержують таким чином:

1) під час взаємодії металу (цинку або заліза) з соляною або сірчаною кислотами:



2) електролізом води, до якої для підвищення електричної провідності додають гідроксид або сульфат лужного металу:

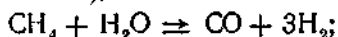


У промисловості існує кілька способів добування водню.

1. Під час електролізу розчинів хлоридів лужних металів (побічний продукт).

2. З природного газу, який містить переважно метан CH_4 :

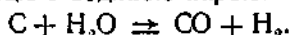
а) конверсією метану з водяною парою за температури близько 1300°C та наявності каталізатора (нікелю з домішками оксидів магнію, алюмінію та інших металів)



б) розкладом метану за температури 350°C та наявності нікелевого або залізного каталізаторів:



3. Конверсією вуглецю з водяною парою:



4. З коксового газу або газів, які одержують під час переробки нафти — внаслідок охолодження до -196°C усі вони, крім водню, переходять у рідкий стан.

Використання. Водень використовують для наповнення дирижаблів і аеростатів, різання і зварювання металів, відновлення металів з їх оксидів, синтезу аміаку, метилового спирту та інших сполук, перетворення рідких жирів на тверді. Дейтерій та тритій застосовують у атомній енергетиці.

Водень — це екологічно чисте паливо майбутнього. Під час його горіння утворюється лише вода, отже, навколишнє середовище не забруднюється.

13. ГОЛОВНА ПІДГРУПА ШОСТОЇ ГРУПИ

13.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Будова атома. Усі елементи головної підгрупи шостої групи мають однакову будову зовнішнього енергетичного рівня s^2p^4 , яка наближається до будови наступних в періоді інертних елементів (табл. 40). Тому всі вони, за винятком полонію, виявляють виражені неметалічні властивості. Це — p^4 -елементи з двома неспареними електронами на зовнішньому p -підрівні. Такі елементи (крім кисню) мають на зовнішньому шарі вільні d -орбіталі, які під час збудження атома можуть займати розпаровані електрони зовнішніх s - і p -орбіталей. Їх найнижчий ступінь окислення —2, найвищий (крім кисню і полонію) +6.

Властивості. Гідриди, оксиди та гідрати оксидів цих елементів (за винятком полонію та кисню) мають кислотні властивості. Сполуки цих елементів (крім кисню) з типовими металами (лужними та лужноземельними) є солями. Гідриди виявляють відновні властивості, кисневі

сполуки елементів у найвищих ступенях окислення — окисні. В межах групи неметалічні властивості послаблюються, а металічні посилюються (Po — метал) відповідно до зменшення значень електронегативностей (зверху вниз).

Отже, елементи головної підгрупи VI групи — хімічні аналоги. Їх властивості та електронні конфігурації зовнішніх рівнів повторю-

Таблиця 40. Елементи головної підгрупи шостої групи

Елемент		Порядковий номер	Електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня	Найбільш характерні ступені окислення	Формули	
Назва	Символ				оксиду в найвищому ступені окислення	гідрату вищого оксиду
Кисень	O	8	$2s^2 2p^4$	-2, 0, +2	—	—
Сірка	S	16	$3s^2 3p^4$	-2, 0, +4, +6	EO_3	H_2EO_4
Селен	Se	34	$4s^2 4p^4$	-2, 0, +4, +6	EO_3	H_2EO_4
Телур	Te	52	$5s^2 5p^4$	-2, 0, +4, +6	EO_3	H_2EO_4
Полоній	Po	84	$6s^2 6p^4$	-2, 0, +4	EO_3	$EO(OH)_2$

Примітка. Формула гідриду в найнижчому ступені окислення — EH_2 .

ються, як і в сьомій групі, через період: $\Delta Z (S-O) = 8$; $\Delta Z (S-Se) = 18$; $\Delta Z (Se-Te) = 18$; $\Delta Z (Te-Po) = 32$, де ΔZ — різниця значень порядкових номерів або зарядів ядер відповідних елементів.

Ці властивості елементів є підтвердженням періодичного закону Д. Менделєєва.

13.2. КИСЕНЬ

Проста речовина кисень існує у двох алотропних модифікаціях — кисень O_2 і озон O_3 .

Будова молекули. Молекулярна формула кисню — O_2 . Його лінійна молекула складається з двох атомів, зв'язаних неполярним подвійним ковалентним зв'язком.

Поширення в природі. Кисень — найпоширеніший у природі елемент. Молекулярний кисень міститься в повітрі (об'ємна частка 20,94 %). Цей елемент входить до складу багатьох сполук: води (масова частка 89 %), усіх оксидів і кисневмісних солей, які містяться в земній корі, а також органічних речовин і живих організмів.

Атмосферне повітря є сумішшю газів. Речовини, з яких складається повітря, мають такі об'ємні частки, %:

Азот — 78,06

Кисень — 20,94

Інертні елементи — 0,94

Оксид вуглецю (IV) — 0,03

Інші гази і домішки — 0,03

Багато хімічних та металургійних виробництв, теплові електростанції, автомобільний транспорт і авіація використовують велику кількість кисню, а також забруднюють повітря відходами: оксидами вуглецю, сірки, азоту, вуглеводнями та їх похідними, пилом.

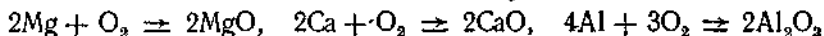
Для знищення та очищення відходів застосовують такі засоби: спалювання або окислення, зокрема каталітичне, промивання та фільтрація продуктів згорання. Внаслідок спалювання неорганічних і органічних відходів утворюються оксид вуглецю (IV), азот і його оксиди, пари води, оксиди сірки та фосфору, галогени, метали, їх оксиди та карбонати. Для знешкодження ці продукти промивають водою, лугами, содою, фільтрацією вилучають сажу та попіл, до складу якого входять оксиди і карбонати металів.

Охорона атмосферного повітря, як і всього навколишнього середовища, — життєво важлива проблема для всього людства.

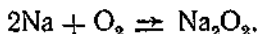
Фізичні властивості. За звичайних умов кисень — безбарвний газ без смаку та запаху, трохи важчий за повітря. У воді об'ємом 1 м³ за температури 20 °С розчиняється 3 · 10⁻² м³ кисню. Цей елемент легко розчиняється в органічних розчинниках. За температури —183 °С він перетворюється на рідину блакитного кольору.

Хімічні властивості. Кисень — активний неметал, сильний окисник. Лише фтор має сильніші окисні властивості. Кисень може виявляти такі ступені окислення: — 2 (у сполуках з металами та воднем), —1 (у пероксидах), нуль (у простих речовинах O₂, O₃), +2 (у фториді кисню OF₂).

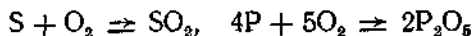
Він безпосередньо сполучається майже з усіма металами, за винятком золота, платини та платинових металів, з утворенням оксидів (основних чи амфотерних):



або пероксидів:



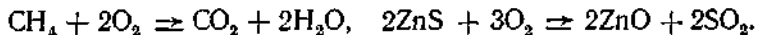
Кисень реагує також майже з усіма неметалами, крім галогенів, з утворенням кислотних оксидів (ангідридів кислот):



або несолетвірних оксидів:

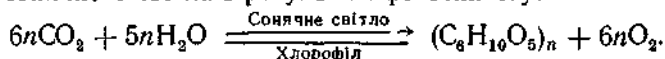


Він взаємодіє з складними органічними та неорганічними речовинами з утворенням оксидів:



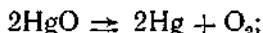
Реакція взаємодії з киснем, у результаті якої виділяється багато теплоти та світла, називається горінням.

Одержання. У природі кисень утворюється в зелених рослинах під дією сонячного світла в результаті фотосинтезу:

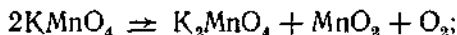


Відомо кілька способів одержання кисню в лабораторії:

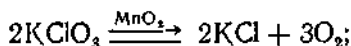
1) розклад оксиду ртуті (II) під час нагрівання:



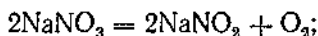
2) розклад перманганату калію за підвищеної температури:



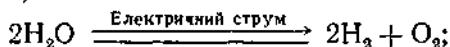
3) розклад бертолетової солі під час нагрівання за наявності каталізатора:



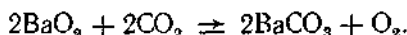
4) розклад нітратів лужних металів під час нагрівання:



5) електроліз води (для збільшення електропровідності додають Na_2SO_4 або NaOH):



6) з пероксидів:



У промисловості кисень одержують електролізом води та з рідкого повітря. Добування з повітря ґрунтується на використанні різниці між температурами кипіння газів, з яких воно складається. Температура кипіння азоту (-196°C) нижча, ніж кисню (-183°C).

Отже, під час нагрівання рідкого повітря спочатку випаровується азот, а потім — кисень.

Використання. Кисень відіграє велику роль у життєдіяльності людини. Він підтримує процеси дихання та горіння, застосовується в медицині, під час підземних та підводних робіт, висотних та космічних польотів (кисневі прилади для забезпечення дихання в особливих умовах), використовується в металургії, а також як окисник у реактивному паливі.

13.3. ОЗОН

Будова молекули. Молекула озону складається з трьох атомів елемента кисню і має кутову форму. Молекулярна формула — O_3 .

Поширення у природі. В атмосфері озон утворюється з кисню під час грозових електричних розрядів, у стратосфері — під дією ультрафіолетового випромінювання Сонця, в хвойних лісах — внаслідок окислення смолистих речовин.

Озоновий шар завтовшки 2—4,5 мм, який знаходиться в стратосфері на висоті 23—25 км, захищає нашу планету від сонячної радіації. Зараз у цьому шарі над Антарктидою утворилася дірка площею кілька мільйонів квадратних кілометрів. Руйнування озонового шару дуже небезпечно для всього живого на Землі. Ця проблема турбує все людство. Вчені досліджують причини цього явища і шукають шляхи відновлення озонового шару.

Фізичні властивості. Озон — газ блакитного кольору з характерним запахом, мало розчинний у воді. Він добре розчиняється в сірковуглеці CS_2 та інших органічних розчинниках. Температура кипіння озону — $111,9^\circ C$. Він отруйний навіть у малих концентраціях.

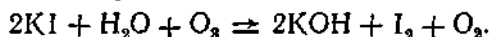
Хімічні властивості. Озон — нестійка сполука, яка легко розкладається з утворенням атомарного кисню:



Атоми кисню хімічно активніші за його молекули. Тому озон виявляє сильніші окисні властивості, ніж кисень. Так, він окислює сульфід свинцю, перетворюючи його на сульфат свинцю:

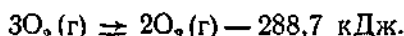


витісняє йод із водного розчину йодидів:



Ця реакція є якісною реакцією на озон. Озон руйнує гуму, відбілює масла і папір, вбиває бактерії.

Одержання. В лабораторії озон одержують дією електричних розрядів на кисень:

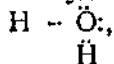


Прилад для добування озону називається озонатором.

Використання. Як сильний окисник озон використовують для інтенсифікації технологічних процесів, очищення димових газів, промислових та побутових стоків, дезинфекції питної води та повітря.

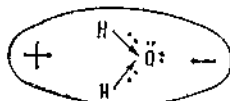
13.4. ВОДА

Будова речовини. Молекулярна формула води — H_2O , електронна



Кисень електронегативніший за водень, тому атоми водню та кисню зв'язані ковалентним полярним σ -зв'язком. Кут між зв'язками $H-O-H$ становить $104,5^\circ$, тобто молекула води має дипольний момент. Внаслідок

дож цього, а також того, що кисень містить дві неподілені електронні пари, внаслідок виникає від'ємний електричний заряд, на атомах водню — позитивний. Диполь у молекулі води утворюється за такою схемою:



Діелектрична проникність рідкої води становить 81. Отже, якщо вмістити у воду полярну молекулу, іонний асоціат, кристал (сукупність протилежних зарядів), сила їх міжйонного притягання зменшиться у 81 раз (щодо вакууму). Вода — полярний розчинник, в якому багато речовин розчиняється, а також дисоціює на іони. Є небагато розчинників, що мають полярність, вищу за полярність води. До них належать пероксид водню, сірчана кислота, фтороводень, ціановодень, метилформамід, метилацетамід. Внаслідок великої реакційної здатності ці сполуки (за винятком двох останніх) як розчинники не використовуються, тому вода є унікальним розчинником.

Вода в твердому стані (лід) має тетраедричну структуру — кожна молекула з'єднана водневими зв'язками з чотирма іншими молекулами води. Існують різні уявлення про структуру рідкої води. Згідно з одними, рідка вода — це суміш різних асоціатів типу $(\text{H}_2\text{O})_n$, де $n = 2, 4, 8$, згідно з іншими, в рідкій воді зберігається структура льоду.

Поширення в природі. Вода — найпоширеніша у природі речовина. З неї складається гідросфера. У зв'язаному стані вона міститься в мінералах, гірничих породах, ґрунті, атмосфері (об'ємна частка 0,1—2,8 %), живих організмах (50—99 %).

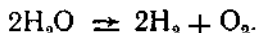
Вода посідає особливе місце серед усіх сполук. Вона необхідна для життя та діяльності людини. Тому вода є найбільш вивченою сполукою. Деякі її властивості покладено в основу вимірювання фундаментальних фізичних величин: маси, густини, температури, теплоти тощо.

Фізичні властивості. Вода — це безбарвна прозора речовина без запаху та смаку. Температури, за яких вода змінює свій агрегатний стан, прийнято за сталі точки термометрів: $T_{\text{пл}} = 0\text{ }^\circ\text{C}$, або 273 К; $T_{\text{кип}} = 100\text{ }^\circ\text{C}$, або 373 К. Деякі фізичні властивості води є аномальними. Так, всупереч закономірності зростання леткості водневих сполук від Те до S (у межах головної підгрупи шостої групи), вода має не найбільшу, а найменшу леткість. Ця аномалія пояснюється дією водневих зв'язків у рідкій воді. Аналогічні відхилення існують у NH_3 і HF . Спостерігаються аномалії густини — ρ льоду = $916,8\text{ кг} \times \text{м}^{-3}$; ρ води ($0\text{ }^\circ\text{C}$) = $999,87\text{ кг} \cdot \text{м}^3$; ρ води ($4\text{ }^\circ\text{C}$) = $1000\text{ кг} \times \text{м}^{-3}$. Внаслідок цих аномалій водойми не промерзають до дна.

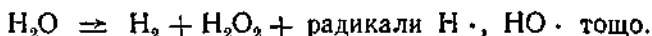
Вода здатна розчинювати багато речовин. З газів, як правило, добре розчиняються ті, що взаємодіють з водою (NH_3 , CO_2 , SO_2 тощо), з неорганічних речовин — електроліти (солі, кислоти, основи), з ор-

ганічних — такі, в молекулах яких є полярні функціональні групи: —ОН, —NH₂; —COOH тощо (спирти, аміни, кислоти, вуглеводи).

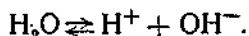
Хімічні властивості. Дисоціація. Вода зазнає дисоціації — термічної, фотохімічної, радіолітичної, електролітичної. *Термічна дисоціація відбувається за $T > 1500\text{ }^\circ\text{C}$ або під час пропускання електричного струму:*



Фотохімічна дисоціація спричинюється дією ультрафіолетових променів (протікає за цим же рівнянням), радіолітична — впливом іонізуючого випромінювання (α -, β -, γ -променів, нейтронів) за схемою:



Електролітична дисоціація відбувається в рідкому стані (спонтанно) за схемою:



Вода — дуже слабкий електроліт. У одному літрі води з 55 молей H₂O, що там містяться, дисоціює (при 22 °C) лише 10⁻⁷ моля:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \frac{10^{-7} \cdot 10^{-7}}{55} = 2 \cdot 10^{-16}.$$

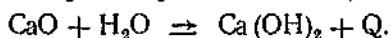
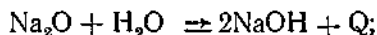
Іонний добуток води $K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$ (п. 8.5). Вода — амфоліт, тому що у процесі дисоціації утворює іони H⁺ та OH⁻.

Гідратація та гідроліз. Вода має велику реакційну здатність за рахунок двох неподілених пар електронів на кисні та полярності її молекул. Під час розчинення у воді речовин одночасно відбуваються такі процеси: гідратація, електролітична дисоціація та гідроліз.

Гідратація — перший процес, який починається після занурення будь-якої речовини у воду.

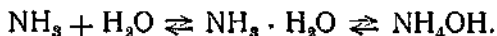
Гідратація — це приєднання молекул води до молекул або іонів розчиненої речовини з утворенням гідратів і часто виділенням теплоти.

Гідрати — продукти приєднання молекул води до молекул або іонів речовини. Навіть з інертними елементами вода утворює гідрати, стійкі за дуже низьких температур — Ar · 6H₂O, Xe · 6H₂O, Kr · 6H₂O. Оксиди лужних і лужноземельних металів утворюють гідрати цих оксидів — гідроксиди металів, які є лугами:



Остання реакція — гашення вапна (CaO — негашене вапно, Ca(OH)₂ — гашене) широко використовується в будівництві та сільському господарстві.

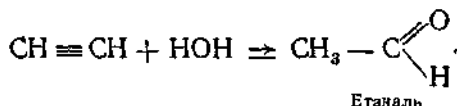
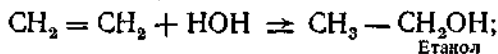
Аміак NH₃ утворює гідроксид амонію NH₃ · H₂O, або NH₄OH:



Майже всі кислотні оксиди утворюють гідрати цих оксидів — кисневімісні кислоти:



У реакції гідратації вступають також органічні речовини. Так, з ненасичених вуглеводнів утворюються спирти або альдегіди:



Електролітична дисоціація під час розчинення речовин відбувається таким чином. Внаслідок гідратації руйнуються кристалічні ґратки, іонні сполуки розпадаються на іони, полярні молекули іонізуються і також розпадаються на іони — відбувається електролітична дисоціація речовин (п. 8.5).

Іони, що утворюються внаслідок електролітичної дисоціації, гідратовані. Іон водню існує у водному розчині у вигляді гідроксоній-іону H_3O^+ , іон міді Cu^{2+} — у вигляді гідратованого іону $Cu(H_2O)_6^{2+}$ тощо.

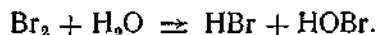
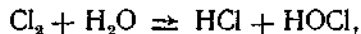
Вода може входити до складу гідратів у вигляді молекул (гідрати інертних елементів, кристалогідрати) або в трансформованому стані (гідроксиди металів, кислоти, спирти). Під час випаровування розчинів деякі гідрати виділяються в кристалічному вигляді, включаючи до кристалічної ґратки молекули води, зв'язані з певними іонами. Так утворюються кристалогідрати (п. 8.2)

$CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ тощо.

Поряд з процесами дисоціації та утворення гідратованих іонів і гідратів може відбуватися також гідроліз.

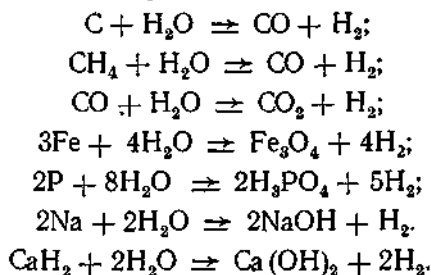
Гідроліз — це реакція обмінного розкладу речовин під час взаємодії з водою. Приклади гідролізу: гідроліз солей, складних ефірів, зокрема жирів, і полісахаридів — сахарози, крохмалю, целюлози.

До реакцій гідролізу належить також взаємодія галогенів з водою (крім фтору) за звичайних умов:



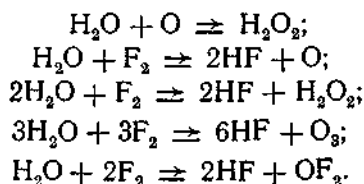
Окисні властивості. Вода проявляє слабкі окисні властивості за рахунок атома водню у вищому ступені окислення H^{+1} . За високих температур і наявності каталізаторів вода окислює вуглець, метан, оксид вуглецю (II), залізо, фосфор, за звичайних умов — лужні

і лужноземельні метали, гідриди металів:



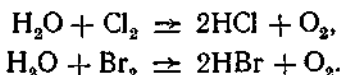
Перші чотири реакції використовуються в промисловості для одержання водню, перші дві — для одержання водяного газу.

Відновні властивості. Вода виявляє слабкі відновні властивості за рахунок атома кисню в нижчому ступені окислення 0 . Під дією сильних окисників — атомарного кисню, фтору вода окислюється:

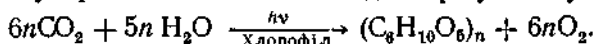


Речовини H_2O_2 , O , O_3 , OF_2 — продукти окислення води, які містять кисень у різних ступенях окислення (-1 , 0 , 0 , $+2$).

За високих температур хлор і бром теж окислюють воду з утворенням кисню:



Участь у фотосинтезі. Вода бере участь у фотосинтезі:



Каталітичні властивості. Багато реакцій відбувається лише за наявності слідів води — взаємодія лужних металів з хлором, ланцюгова реакція водню з хлором тощо.

Використання. Життя не може існувати без води. Велика кількість води витрачається для задоволення потреб людини. Вона використовується як реагент, розчинник, охолоджувач, теплоносіє у гідрометалургії, виробництві продуктів харчування, ліків тощо.

Наводимо витрати прісної води в усьому світі за рік на різні потреби, км³:

Загальні витрати — 2500—3000 (100 %)	Промисловість — 200—240 (8 %)
Побутові потреби — 250—300 (10 %)	Сільське господарство — 2050—2460 (82 %)

Очищення води. Внаслідок побутової, промислової та сільсько-господарської діяльності людини річки, струмки, озера, моря та океани забруднюються твердими відходами, різними хімічними речовинами — добривами, пестицидами, синтетичними миючими засобами, целюлозою (відходами паперової промисловості), фенолами, важкими металами (свинцем, кадмієм, ртуттю), хлор- та фосфорорганічними сполуками, нафтою, кислотними дощами, радіоактивними відходами атомних електростанцій, пароплавів, мікробіологічними організмами (бактеріями) тощо.

У 1989 р. у водойми колишнього СРСР надійшло 153 млрд м³ стічних вод, зокрема 32,6 млрд м³ (21 %) забруднених. З цими водами було скинуто 40 млн т шкідливих речовин. Дніпро посідає одне з перших місць серед річок колишнього СРСР за ступенем забруднення водоскиду. Забруднення водойм становить велику небезпеку для існування життя на Землі. Їх охорона полягає насамперед у очищенні промислових, сільськогосподарських та побутових стоків.

Для очищення води використовують сукупність методів: фізичних, хімічних або фізико-хімічних і біохімічних. *Фізичні* методи полягають у вилученні домішок без перетворень речовин. Наведемо приклади деяких.

Зрешечування. Це — перша стадія водоочищення, що полягає у вилученні з води великих плаваючих предметів та сміття за допомогою решіток різного розміру.

Аерування. Метод полягає в насиченні води повітрям. Воду пропускають через водопадні каскади або занурюють у неї систему трубок, через які проганяють повітря. Внаслідок цього з води вилучаються гази — оксид вуглецю (IV), сірководень, леткі олії, нафта, а також окислюються іони заліза (II) і марганцю (II), утворюючи нерозчинні сполуки — гідроксид заліза (III) і оксид марганцю (IV).

Флокуляція. Метод полягає в обережному збовтуванні води із застосуванням спеціальних речовин — флокулянтів (кремніевої кислоти, крохмалю), що викликає утворення великих часток забруднюючих речовин, які швидше осаджуються на дно.

Відстоювання. Під час відстоювання одночасно відбуваються два процеси: флотація — спливання легких сполук (нафта, олія) і седиментація — осадження важчих за воду домішок. Речовини, що спливли, вилучають за допомогою спеціальних пристроїв — нафтопасток тощо. Для прискорення процесу відстоювання використовують центрифугування.

Фільтрування. Метод полягає у пропусканні води через шар піску — чистого або змішаного з меленим деревним вугіллем, антрацитовою або мармуровою кришки. Він використовується для вилучення дрібних нерозчинних часток — гідроксиду заліза (III), оксиду марганцю (IV).

Дистиляція. Це — випаровування та конденсація води в спеціальних установках — дистиляторах. За допомогою такого способу

одержують дистильовану воду, позбавлену солей. Він застосовується для перетворення морської води на прісну.

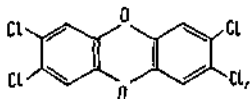
Виморожування. Метод полягає в заморожуванні 2/3 або 3/4 об'єму води. Внаслідок цього розчинні у воді домішки залишаються в рідкій фазі. Виморожування можна використовувати для очищення води в домашніх умовах (у морозильній камері побутового холодильника).

Екстракція. Метод застосовується для вилучення з води забруднюючих речовин (олій, мастил тощо) за допомогою органічних розчинників, які не змішуються з нею.

В основу *хімічних або фізико-хімічних методів* покладено хімічні перетворення. Наведемо приклади деяких з них.

Коагуляція. Метод полягає в об'єднанні колоїдних часток у великі асоціати, які можна відділити седиментацією, за допомогою спеціальних речовин — коагулянтів, таких, як сульфат алюмінію $Al_2(SO_4)_3$ і метаалюмінат натрію $NaAlO_2$.

Дезинфекція. Хлорування. Це — пропускання через воду хлору Cl_2 . Спосіб призводить до знешкодження мікроорганізмів, однак має недоліки — з органічних речовин, що містяться у воді, утворюються токсичні хлоропохідні, наприклад діоксин (з гербіцидів), токсичність якого перевищує токсичність ціанідів.



Озонування. В багатьох розвинених країнах замість хлорування впроваджують озонування — обробку води озоном O_3 . Метод не має недоліків хлорування. Озонуванням можна знешкоджувати токсичні речовини, наприклад ціаніди, перетворенням їх на ціанати ($CN^- \rightarrow CNO^-$).

Воду дезинфікують також ультрафіолетовим випромінюванням.

Пом'якшення та обезсолювання води. Метод полягає у вилученні солей магнію та кальцію. Для цього на водопровідних станціях у воду додають гідроксид, карбонат або фосфат натрію; використовують також іоніти.

Сорбція. Метод заснований на поглинанні одних речовин поверхнею інших — сорбентів. Так, органічні речовини сорбуються активованим вугіллям, фторид-іони — оксидом або гідроксидом алюмінію, солі металів — іонітами.

Біохімічні методи полягають у розкладі речовин (ацетону, нафти, фенолу, формальдегіду, сірководню) під дією мікроорганізмів. Цей процес посилюється під час пропускання повітря через відстійники. Мул, що утворюється, багатий на азот та фосфор, використовують як добриво.

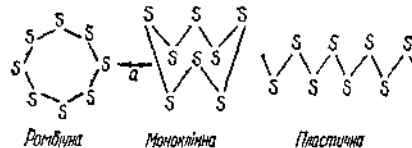
Очищення стічних вод має поєднуватися із зменшенням споживання води, запровадженням її повторного використання, створенням безвідхідних технологій, виробництв з замкненими циклами водопоста-

чання або безводних технологій, а також підвищенням екологічної культури населення.

Безвідхідні виробництва — це такі виробництва, відходи яких повністю переробляються. В їх основу покладено технологічні схеми з ізольованими від навколишнього середовища енергетичними та речовинними потоками, що циркулюють у замкненому контурі, проходячи через очисні споруди. Комплексне використання сировини — головний принцип безвідхідного виробництва. Первинні відходи переробляються на вторинні, які використовуються у виробництві.

13.5. СІРКА

Будова речовини. Сірка існує в таких алотропних модифікаціях: кристалічній (ромбічна та моноклінна) і аморфній (пластична). Кожна модифікація має певну температуру плавлення, густину, будову кристалічної ґратки. У ромбічній та моноклінній модифікаціях молекули сірки складаються з восьми атомів S_8 , які утворюють кільце, у пластичній — ланцюги:



Поширення в природі. В природі сірка трапляється у вільному стані (самородна сірка), а також у вигляді різних мінералів: сульфідних (FeS_2 — залізний колчедан, або пірит, PbS — свинцевий блиск, ZnS — цинкова обманка, Cu_2S — мідний блиск, HgS — кіновар) і сульфатних ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$ — гіпс, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ — глауберова сіль, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — гірка сіль). Сірка входить до складу білків, тому без сірки неможливий розвиток рослин і тварин.

Фізичні властивості. Сірка — тверда речовина жовтого кольору. За кімнатної температури більш стійкою є ромбічна модифікація (температура плавлення $112,8^\circ C$, густина 2070 кг/м^3).

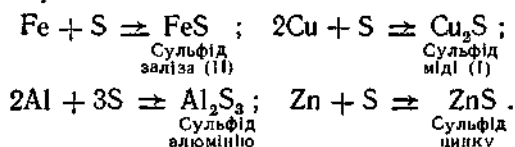
Сірка виявляє властивості неметалу: вона крихка, не має металічного блиску, не проводить електричний струм. Якщо потерти шматочок сірки сухою долонею або вовняною тканиною, він електризується.

Сірка нерозчинна у воді, але розчиняється в сірковуглеці CS_2 (пластична сірка — лише частково), бензолі та інших органічних розчинниках.

Хімічні властивості. Сірка може мати такі ступені окислення: $-2, 0, +4, +6$. За високих температур вона взаємодіє з усіма елементами, за винятком азоту, золота і платини, виявляючи залежно від умов властивості окисника чи відновника.

Окисні властивості. Під час взаємодії з менш електро-негативними елементами (металами, воднем, вуглецем, фосфором) сірка має властивості окисника, відновлюючись до ступеня окислення—2.

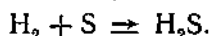
З деякими металами вона взаємодіє під час нагрівання, утворюючи солі — сульфіди:



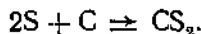
З ртуттю сірка взаємодіє за кімнатної температури. Розтираючи в ступці рідку ртуть з сірчанним порошком, одержують сульфід ртуті (II): $\text{Hg} + \text{S} = \text{HgS}$. Саме тому розлиту ртуть знешкоджують, засипаючи сіркою.

Сульфіди металів характеризуються різною розчинністю у воді (див. табл. 35) та кислотах.

Нагріванням сірки з воднем добувають сірководень:

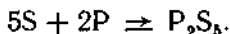


За температури 900—1000 °С сірка з вуглецем утворює сірко-вуглець:

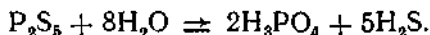


Сірковуглець використовується як органічний розчинник.

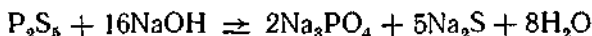
Внаслідок спалювання суміші порошоків сірки й фосфору утворюються сульфіди фосфору різного складу, зокрема сульфід фосфору (V):



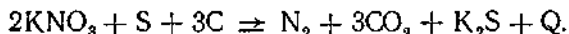
Це — сполука з ковалентним зв'язком, яка належить до класу тіоангідридів. Вона розкладається водою з утворенням сірководню та фосфорної кислоти:



У результаті взаємодії з лугом утворюються солі:



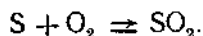
У реакції горіння чорного пороху — суміші сірки, вуглецю і калійної селітри KNO_3 — сірка теж є окисником:



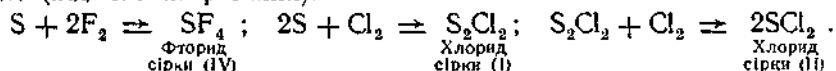
У процесі реакції частково утворюються також CO , K_2CO_3 , K_2SO_4 і K_2S_2 .

Відновні властивості. Взаємодіючи з більш електро-негативними елементами (киснем і галогенами) сірка виявляє властивості відновника, окислюючись до позитивних ступенів. Вона легко сполучається з киснем. На повітрі сірка горить блакитним полум'ям

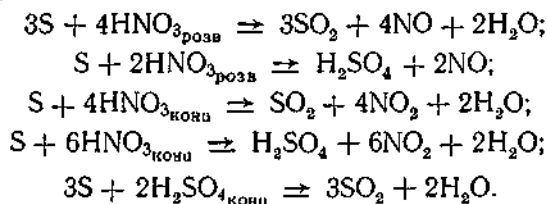
з утворенням оксиду сірки (IV) — безбарвного газу з різким запахом:



Сірка взаємодіє з галогенами — фтором (без нагрівання) і хлором (під час нагрівання):



Сильні окисники (розведена та концентрована азотна кислота, концентрована сірчана кислота) окислюють сірку до ступенів окислення +4, +6:

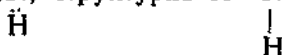


Сірка взаємодіє з каучуком, утворюючи гуму.

Використання. Сірку застосовують для добування сірчаної кислоти, гуми, виготовлення сірників, чорного пороху, бенгальських вогнів, боротьби з шкідниками рослин, лікування деяких хвороб.

13.6. СІРКОВОДЕНЬ

Будова молекули. Молекулярна формула сірководню H_2S , електронна $H:S:$, структурна $H-S$.

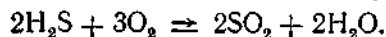


Атоми сірки та водню в молекулі сірководню сполучаються за допомогою ковалентного полярного σ -зв'язку. У сірководні сірка має ступінь окислення -2 . Кут між зв'язками $H-S$ становить 92° .

Поширення в природі. Сірководень утворюється внаслідок гниття органічних решток. Багато його виділяється під час гниття яєчного білка. Сірководень міститься у вулканічних газах і водах мінеральних джерел.

Фізичні властивості. Сірководень — безбарвний газ з характерним запахом, трохи важчий за повітря, розчинний у воді. Розчин сірководню у воді називають сірководневою водою. Сірководень отруйний, його вдихання у великій кількості призводить до смерті.

Хімічні властивості. Відновні властивості. Сірководень — сильний відновник. На повітрі він горить блакитним полум'ям з утворенням оксиду сірки (IV) — сірчистого газу:

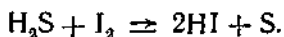


У разі неповного згоряння утворюється сірка:



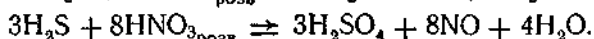
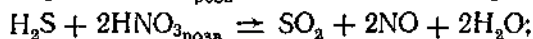
Така ж реакція відбувається під час повільного окислення сірководню. Кисень витісняє сірку із сполук, оскільки є активнішим за неї — зі зростанням порядкового номера неметалу неметалічні властивості послаблюються.

Якщо до сірководневої води додати хлорної, бромної або йодної води, виділиться сірка:

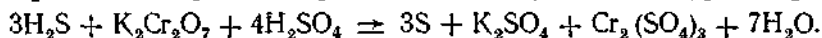
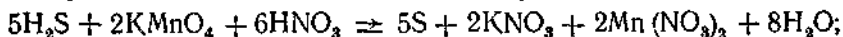
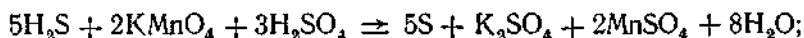
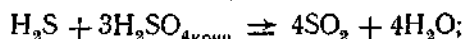


У цій реакції галогени виявляють властивості окисників, сірководень — відновника. Всі галогени — активніші за сірку неметали, що відповідає періодичному закону.

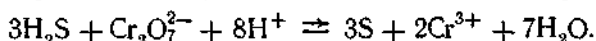
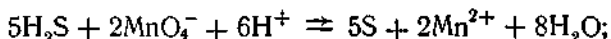
Сильні окисники — азотна кислота (концентрована та розведена), сірчана кислота (концентрована), перманганат калію та дихромат калію (в кислому середовищі) можуть окислювати сірководень до сполук сірки з різними ступенями окислення (0, +4, +6):



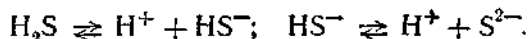
Концентрована азотна кислота утворює такі ж продукти окислення сірки, відновлюючись до NO_2 :



У трьох останніх реакціях сірчана або азотна кислоти створюють кисле середовище. Скорочені іонні рівняння цих реакцій мають такий вигляд:

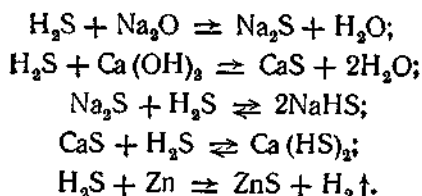


Кислотні властивості. Водний розчин сірководню — слабка двохосновна кислота:



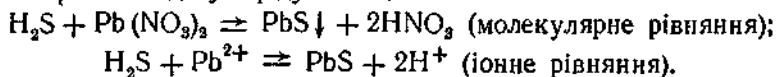
За першою константою дисоціації, яка за температури 20°C дорівнює $9,5 \cdot 10^{-8}$, сірководнева кислота набагато слабша за хлороводневу. Це пояснюється меншою полярністю зв'язку між сіркою та воднем, ніж між хлором і воднем. В іонних рівняннях сірководень,

як і воду, записують у молекулярній формі — H_2S . Сірководнева кислота виявляє звичайні властивості кислот:



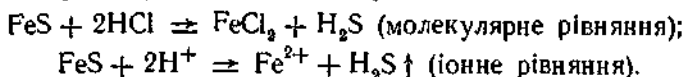
Солі сірководневої кислоти називаються сульфідами. Сульфіди багатьох металів нерозчинні у воді (див. табл. 35).

Під час взаємодії нітрату свинцю з розчином сірководню утворюється чорний осад сульфїду свинцю PbS :



Цю реакцію використовують для виявлення сірководню або розчинних солей сірководневої кислоти. Солі свинцю є реактивом на сірководневу кислоту та її розчинні солі.

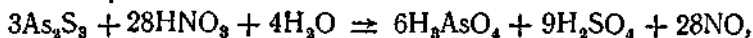
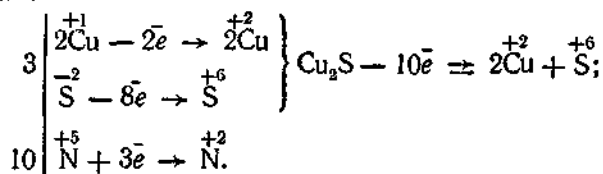
Деякі сульфїди металів, нерозчинні у воді, розчиняються у соляній або розведеній сірчаній кислотах з утворенням сірководню. Такі реакції використовують для його добування:



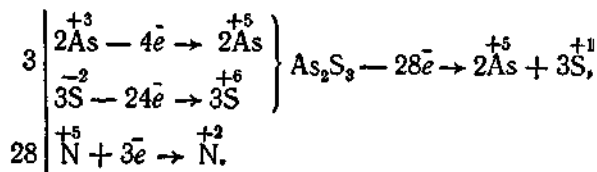
Під дією на сульфїди металів або неметалів азотної кислоти (розведеної або концентрованої) утворюється не сірководень, а сполуки сірки у вищих ступенях окислення 0, +4, +6:



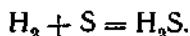
електронна схема:



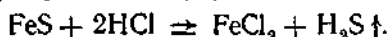
електронна схема:



Одержання. Сірководень можна одержати безпосереднім сполученням сірки з воднем, повільно пропускаючи водень у пробірку в киплячою рідкою сіркою:



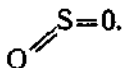
У лабораторії сірку добувають у апараті Кіппа дією хлороводневої кислоти на сульфід заліза (II):



Використання. Сірководень та сірководнева кислота використовуються в аналітичній хімії.

13.7. ОКСИД СІРКИ (IV)

Будова молекули. Молекулярна формула — SO_2 , структурна



Атоми у молекулі зв'язані ковалентними полярними зв'язками, що утворюють кут 120° . Така будова обумовлює полярність молекули.

Ступінь окислення сірки в оксиді сірки (IV) становить +4.

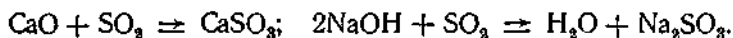
Використовуються ще такі назви SO_2 : диоксид сірки, сірчистий газ, сірчистий ангідрид.

Фізичні властивості. Оксид сірки (IV) — безбарвний газ з характерним різким запахом. За температури -10°C він переходить у рідкий стан, а -73°C — у твердий.

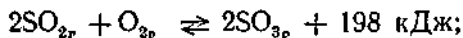
Хімічні властивості. Оксид сірки (IV) — кислотний оксид. Він розчиняється у воді з утворенням сірчистої кислоти:



Оксид сірки (IV) взаємодіє з основними оксидами та лугами. У результаті утворюються солі сірчистої кислоти — сульфіти:



В оксиді сірки (IV) сірка має проміжний ступінь окислення. Тому залежно від умов він може бути окисником або відновником. За наявності каталізаторів оксид сірки (IV) приєднує кисень (окислюється), утворюючи оксид сірки (VI):



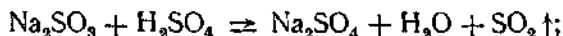
За наявності сильних відновників оксид сірки (IV) виявляє властивості окисника:



Він утворює з органічними фарбами безбарвні сполуки, збиває мікроорганізми.

Одержання. В лабораторії оксид сірки (IV) одержують такими способами:

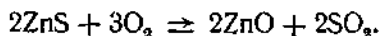
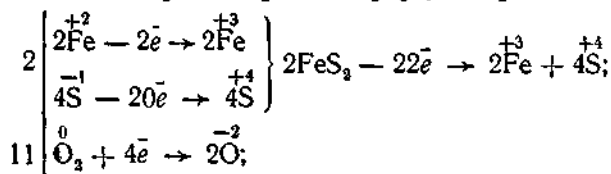
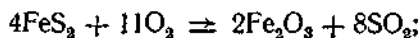
1) дією соляної або сірчаної розведеної кислоти на солі сірчистої кислоти — сульфіти:



2) взаємодією концентрованої сірчаної кислоти з міддю під час нагрівання:



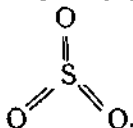
У промисловості цей оксид добувають прожарюванням на повітрі сульфідів металів, наприклад піриту (залізного колчедану) або сульфіду цинку:



Використання. Оксид сірки (IV) застосовують для добування сірчаної кислоти, відбілювання соломи, вовни, шовку, а також як дезинфікуючий засіб.

13.8. ОКСИД СІРКИ (VI)

Будова молекули. Молекулярна формула — SO_3 , структурна

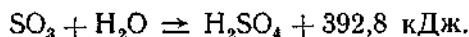


Атоми у молекулі зв'язані ковалентними полярними зв'язками. Ступінь окислення сірки в оксиді сірки (VI) — найвищий (+6). Молекула має будову площинного трикутника з кутом 120° між зв'язками S—O.

Використовуються ще такі назви SO_3 : триоксид сірки, сірчаний ангідрид.

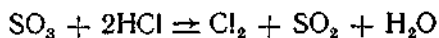
Фізичні властивості. Оксид сірки (VI) — безбарвна рідина з температурою кипіння 45°C . За температури нижче 17°C він перетворюється на білу кристалічну речовину.

Хімічні властивості. Оксид сірки (VI) виявляє властивості, характерні для кислотних оксидів (п. 10.2). Так, він легко сполучається з водою з утворенням сірчаної кислоти та виділенням великої кількості теплоти:



Оксид сірки (VI) розчиняється в концентрованій сірчаній кислоті з утворенням олеуму, що має формулу $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot x\text{SO}_3$.

Він виявляє сильні окисні властивості, відновлюючись звичайно до SO_2 :



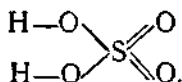
Одержання. Цей оксид у промисловості одержують окисненням оксиду сірки (IV) киснем повітря за наявності каталізатора:



Використання. З оксиду сірки (VI) одержують сірчану кислоту.

13.9. СІРЧАНА КИСЛОТА

Будова молекули. Молекулярна формула сірчаної кислоти — H_2SO_4 , структурна



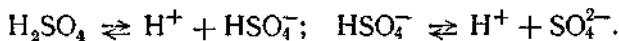
Ступінь окислення сірки у цій сполуді +6.

Ця речовина має також іншу назву — сульфатна кислота.

Фізичні властивості. Безводна сірчана кислота H_2SO_4 — важка, в'язка, безбарвна рідина без запаху. У концентрованій сірчаній кислоті густиною 1840 кг/м^3 масова частка H_2SO_4 становить 96 %.

Хімічні властивості. Кислотні властивості. Концентрована сірчана кислота енергійно поглинає водяну пару, відщеплює воду від багатьох органічних речовин, легко розчиняється у воді. Розчинення сірчаної кислоти у воді супроводжується виділенням великої кількості теплоти внаслідок утворення стійких гідратів сірчаної кислоти. Щоб розвести концентровану сірчану кислоту, її вливають у воду (а не навпаки) тоньким струменем, безперервно та енергійно перемішуючи розчин.

У водних розчинах сірчана кислота дисоціює ступінчасто:

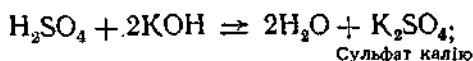
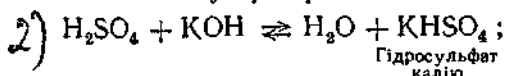


За першим ступенем вона дисоціює практично повністю. Константа дисоціації другого ступеня K_2 дорівнює $1,2 \cdot 10^{-2}$ (25°C).

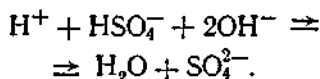
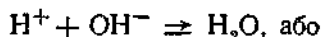
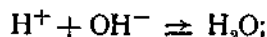
Розведена сірчана кислота виявляє властивості сильної кислоти. Під час взаємодії з основами вона утворює кислі (гідросульфаті) і

середні (сульфати) солі та воду.

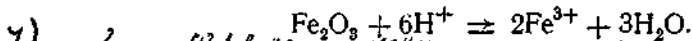
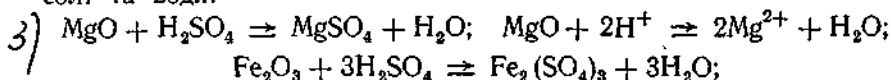
Молекулярні рівняння:



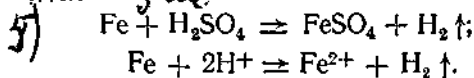
Іонні рівняння:



Сірчана кислота взаємодіє з основними оксидами з утворенням солі та води:



окисні властивості
окисник (за рахунок водень-іонів H^+). Розведена сірчана кислота — слабкий окисник (за рахунок *окисних властивостей* H^+). Так само, як хлороводнева та сірководнева кислоти, вона взаємодіє з металами, що розташовані в ряду стандартних електродних потенціалів перед воднем, з утворенням солі та водню:

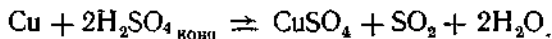


З металами, які знаходяться в цьому ряду після водню, розведена сірчана кислота не взаємодіє.

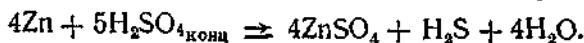
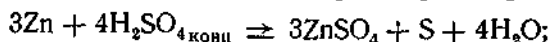
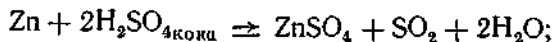
Властивості концентрованої сірчаної кислоти відмінні від властивостей розведеної.

Концентрована сірчана кислота майже не дисоціює на іони і є сильним окисником. Вона обуглює органічні речовини, викликає опіки шкіри. Під час нагрівання взаємодіє майже з усіма металами з утворенням сульфатів та різних продуктів відновлення сірки (SO_2 , S, H_2S). Водень у таких реакціях не виділяється.

Внаслідок взаємодії з малоактивними металами (наприклад, міддю) утворюються сіль та оксид сірки (IV):

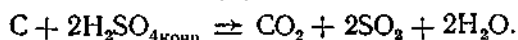


Під час взаємодії з активними металами (наприклад, із цинком) паралельно відбувається кілька реакцій з утворенням сполук сірки, в яких сірка має різні ступені окислення (SO_2 , S, H_2S):



За кімнатної температури концентрована сірчана кислота не взаємодіє з залізом. Тому її можна зберігати і перевозити в сталевій тарі.

Під час нагрівання концентрована сірчана кислота активно взаємодіє з деякими неметалами, наприклад, із сіркою та вуглецем:



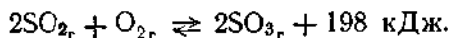
Концентрована сірчана кислота — нелетка сполука. Тому вона може витіснити леткі кислоти з їх солей під час нагрівання. Такі реакції застосовують для добування хлороводневої, азотної та інших кислот у лабораторії:



Одержання. Найбільш поширеним способом виробництва сірчаної кислоти є контактний. Він складається з таких стадій: 1) добування оксиду сірки (IV); 2) окислення оксиду сірки (IV) до оксиду сірки (VI); 3) добування сірчаної кислоти.

1. Оксид сірки (IV) одержують різними способами, найчастіше під час випалювання піриту FeS_2 . Добутий оксид сірки (IV) очищують від домішок, використовуючи спеціальні електрофільтри, промивну та сушильну башти.

2. Окислення оксиду сірки (IV) відбувається у контактному апараті за наявності каталізатора — оксиду ванадію (V) V_2O_5 . Реакція окислення SO_2 в SO_3 є оборотною:



За температури 470—490 °С досягається максимальний вихід оксиду сірки (VI). З контактного апарату він надходить у дрібнодисперсному стані.

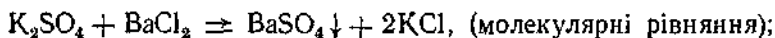
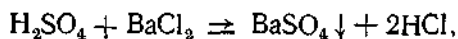
3. З водяною парою оксид сірки (IV) утворює туман, який складається з найдрібніших крапельок сірчаної кислоти ($\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$). Виділити кислоту з газу дуже важко. Для поглинання оксиду сірки (VI) використовують не воду, а концентровану сірчану кислоту. Одержаний олеум, в якому масова частка SO_3 становить 70 %, — біла кристалічна речовина, яка димить на повітрі. Розводячи олеум водою, можна приготувати сірчану кислоту будь-якої концентрації.

Використання. Сірчану кислоту застосовують для добування мінеральних добрив (суперфосфату, сульфату амонію), виробництва залізного купоросу $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, мідного купоросу $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, одержання барвників, пластичних мас, штучного волокна, лікарських і вибухових речовин, летких кислот, для очищення нафтопродуктів, а також поверхонь металів від оксидів, сушіння різних речовин.

Солі сірчаної кислоти. Більшість солей сірчаної кислоти легко розчиняється у воді. Малорозчинними є сульфати свинцю PbSO_4 ,

кальцію CaSO_4 , практично нерозчинні у воді та кислотах — сульфати барію BaSO_4 і стронцію SrSO_4 .

Внаслідок взаємодії сірчаної кислоти та її розчинних солей з хлоридом барію утворюється білий нерозчинний осад — сульфат барію:



Це — якісна реакція на сульфат-іон і барій-іон.

Багато солей сірчаної кислоти кристалізується із розчинів у вигляді кристалогідратів, які називаються купоросами. Мідний купорос $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ має вигляд синіх кристалів, залізний купорос $\text{FeSO}_4 \times \times 7\text{H}_2\text{O}$ — зеленуватих. Ці солі використовують для боротьби зі шкідниками та хворобами рослин.

Сірчана кислота утворює подвійні солі — галуни: $\text{K}_2\text{SO}_4 \times \times \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, або $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Галуни застосовують у медицині, а також для фарбування тканини, дублення шкір, проклеювання паперу.

14. ГОЛОВНА ПІДГРУПА П'ЯТОЇ ГРУПИ

14.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Будова атома. Елементи головної підгрупи п'ятої групи мають однакову будову зовнішнього енергетичного рівня s^2p^3 , яка відрізняється від будови зовнішнього рівня наступних інертних елементів у періодах на три електрони (табл. 41). Тому вони (за винятком сурми та вісмуту) виявляють неметалічні властивості. Це — p^3 -елементи, що мають по три неспарених електронів на зовнішньому p -підрівні. У всіх елементів, крім азоту, на зовнішньому рівні є вільні d -орбіталі, на які під час збудження атома можуть переходити розпаровані електрони зовнішнього s -підрівня. Тому їх найнижчий ступінь окислення становить -3 , найвищий $+5$. Максимальна валентність азоту — чотири.

Властивості. Гідриди цих елементів, на відміну від гідридів елементів шостої групи, не виявляють яскраво виражених кислотних властивостей. Однак аміак, маючи на азоті неподілену пару електронів зовнішньої s -орбіталі, легко приєднує іон водню, утворюючи амоній-іон NH_4^+ за донорно-акцепторним механізмом, тобто виявляє основні властивості. Інші гідриди, крім фосфіну PH_3 , позбавлені цих властивостей внаслідок збільшення радіуса центрального атома.

Властивості оксидів та гідратів вищих оксидів мають кислотний характер, який зменшується із зростанням порядкового номера елемента.

У групі зверху вниз неметалічні властивості послаблюються, а металічні — посилюються (сурма та вісмут — метали) згідно зі зниженням значень електронегативностей (див. табл. 22).

Таблиця 41. Характеристика елементів головної підгрупи п'ятої групи

Елемент		Порядковий номер	Електронна конфігурація зовнішнього рівня	Найбільш характерні ступені окислення	Формули гідратів вищого оксиду
назва	символ				
Азот	N	7	$2s^2 2p^3$	-3,0, +1, +2, +3, +4, +5	HNO_3
Фосфор	P	15	$3s^2 3p^3$	-3,0, +3, +5	HNO_3 , H_3EO_4
Миш'як	As	33	$4s^2 4p^3$	-3,0, +3, +5	HNO_3 , H_3EO_4
Сурма	Sb	51	$5s^2 5p^3$	-3,0, +3, +5	HNO_3 , H_3EO_4
Вісмут	Bi	83	$6s^2 6p^3$	-3,0, +3, +5	$\text{E}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

Примітка. Формула гідридів у найнижчому ступені окислення — EH_3 , оксидів у найвищому — E_2O_5 .

Отже, елементи головної підгрупи п'ятої групи — хімічні аналоги. Електронні конфігурації їх зовнішніх рівнів і властивості повторюються (як у шостій та сьомій групах) через період: $\Delta Z (\text{P} - \text{N}) = 8$; $\Delta Z (\text{As} - \text{P}) = 18$; $\Delta Z (\text{Sb} - \text{As}) = 18$; $\Delta Z (\text{Bi} - \text{Sb}) = 32$, де ΔZ — різниця значень порядкових номерів або зарядів ядер відповідних пар елементів. Зазначені властивості є підтвердженням періодичного закону Д. Менделєєва.

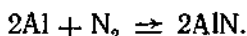
14.2. АЗОТ

Будова молекули. Молекулярна формула простої речовини азоту — N_2 , електронна — $:\text{N}::\text{N}:$, структурна $\text{N} \equiv \text{N}$. Лінійні молекули N_2 складаються з двох атомів, з'єднаних ковалентним неполярним потрійним зв'язком (див. рис. 13). Ступінь окислення азоту в цій речовині дорівнює 0, валентність — 3.

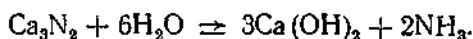
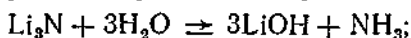
Поширення у природі. Молекулярний азот N_2 — головна складова частина повітря. Об'ємна частка азоту в повітрі становить 78 %. У зв'язаному вигляді азот міститься в чилійській селітрі NaNO_3 і природних органічних речовинах (білках та ін.).

Фізичні властивості. Чистий азот — безбарвний газ, без запаху, погано розчинний у воді. Він трохи легший за повітря. Під час сильного охолодження під високим тиском азот перетворюється на рідину. Температура кипіння азоту — $195,8^\circ\text{C}$.

Хімічні властивості. Окисні властивості. Потрійний зв'язок між атомами азоту, який складається з одного σ -зв'язку і двох π -зв'язків, дуже міцний (п. 6.2). Для його розриву необхідно витратити енергію $N_2 + 945 \text{ кДж} = 2N$. Тому за звичайних умов азот малореактивний. За кімнатної температури він взаємодіє тільки з літієм, утворюючи нітрид літію: $6Li + N_2 \rightleftharpoons 2Li_3N$. З іншими металами азот сполучається за високої температури, також з утворенням нітридів:



Під час горіння металів на повітрі одночасно з оксидами металів утворюються нітриди. Нітриди металів, особливо лужних та лужноземельних — іонні сполуки, що належать до класу солей. Вони зазнають гідролізу, утворюючи гідроксид металу та аміак:



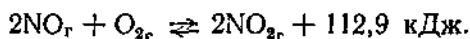
За високих температури та тиску, а також наявності каталізатора азот взаємодіє з воднем, утворюючи аміак:



Відновні властивості. Безпосередньо з киснем азот сполучається лише за дуже високої температури. Якщо через повітря пропускати електричний розряд, між кінцями дроту з'являється жовте полум'я та виділяється NO_2 — газ бурого кольору з різким запахом. Ця реакція відбувається в дві стадії. Спочатку утворюється безбарвний газ — оксид азоту (II) NO :



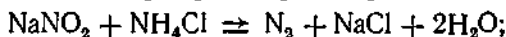
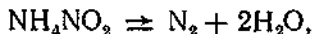
Потім оксид азоту (II) за кімнатної температури легко сполучається з киснем з утворенням іншого газу — оксиду азоту (IV) NO_2 :



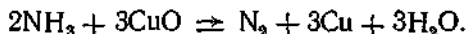
Останні три реакції є оборотними.

Одержання. В лабораторії азот одержують такими способами:

1) під час нагрівання нітриту амонію або суміші концентрованих розчинів нітриту натрію та хлориду амонію:



2) під час розкладу аміаку над оксидом міді (II):



У промисловості азот добувають фракційною перегонкою повітря. Повітря переводять в рідкий стан, а потім випарюють азот (п. 13.2).

Використання. Азотом наповнюють електричні лампи. В хімічній промисловості його у великих кількостях використовують для добування аміаку. Пари рідкого азоту викликають сильне охолодження, що застосовують у холодильних установках, зокрема у рефрижераторах для перевезення фруктів. Для охолодження пошкодженого чорнобильського реактора поблизу нього було побудовано завод для виробництва рідкого азоту.

14.3. АМІАК

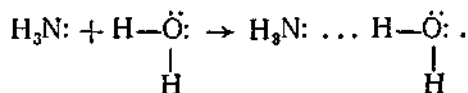
Будова молекули. Молекулярна формула аміаку — NH_3 , електронна $\text{H} : \overset{\text{H}}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} : \text{H}$, структурна $\text{H} - \overset{\text{H}}{\underset{|}{\text{N}}} - \text{H}$.

Молекула має форму піраміди з атомом азоту у вершині та кутом 107° між ковалентними полярними σ -зв'язками $\text{N}-\text{H}$, внаслідок чого вона полярна. Ступінь окислення азоту становить -3 , валентність 3 .

Поширення у природі. У природі аміак утворюється під час гниття органічних решток.

Фізичні властивості. Аміак — безбарвний газ з різким запахом, майже вдвічі легший за повітря. За температури $-33,4^\circ\text{C}$ та звичайного тиску він перетворюється на прозору рідину. Аміак легко розчиняється у воді: в одному об'ємі води за кімнатної температури розчиняється близько 700 його об'ємів. Розчин аміаку у воді називають аміачною водою, або нашатирним спиртом. У насиченому водному розчині масова частка аміаку становить 25% .

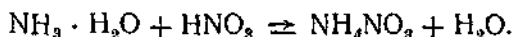
Хімічні властивості. Основні властивості. Велика розчинність аміаку у воді пояснюється утворенням водневих зв'язків між молекулами цих сполук:



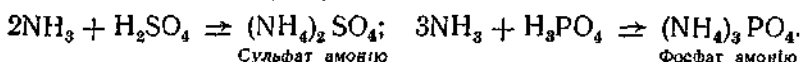
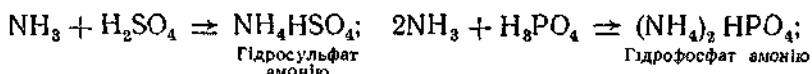
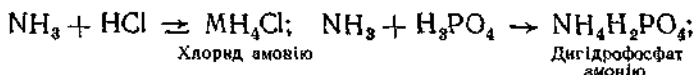
Під час розчинення аміаку у воді встановлюється рівновага: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \cdot \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$. Константа дисоціації $\text{NH}_3 \cdot \text{HOH}$ дорівнює $1,76 \cdot 10^{-5}$ (за температури 25°C). Тому водний розчин аміаку проводить електричний струм, має слабколужну реакцію, забарвлює фенолфталеїн у малиновий колір.

Амоній-іон NH_4^+ — це комплексний іон. Він утворюється в результаті приєднання молекулою аміаку протона (іона водню), що відщеплюється від молекули води. В амоній-іоні азот має ступінь окислення -3 , а валентність 4 . Усі чотири ковалентні зв'язки в ньому — рівноцінні. Амоній-іон має форму тетраедра.

Водний розчин аміаку виявляє властивості, характерні для основ: взаємодіє з кислотами, утворюючи солі амонію та воду:



Солі амонію утворюються також внаслідок безпосередньої взаємодії аміаку з кислотами:



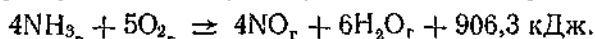
Відновні властивості. Як відновник аміак окислюється киснем. Він горить у ньому зеленуватим полум'ям:



Азот утворюється під час пропускання аміаку над нагрітим оксидом міді (II):

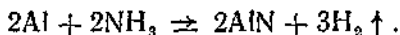


Каталізатори змінюють механізм цієї реакції. За наявності таких каталізаторів, як платина, оксиди заліза або хрому, аміак взаємодіє з киснем з утворенням оксиду азоту (II) і водяної пари:



Ця реакція називається каталітичним окисленням аміаку і використовується у виробництві азотної кислоти.

Кислотні властивості. За високої температури аміак може взаємодіяти з металами. У результаті реакції утворюються нітрид металу та водень:

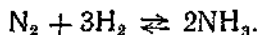


Так добувають нітриди багатьох металів.

Одержання. У лабораторії аміак одержують дією лугів на солі амонію, наприклад, під час нагрівання суміші хлориду амонію та гашеного вапна:



Промисловий синтез аміаку полягає у безпосередньому сполученні азоту з воднем:



Цей процес відбувається за наявності каталізатора (залізо з домішками оксидів калію та алюмінію), та за високих тиску (20 265—101 325 кПа) і температури (500—600 °С).

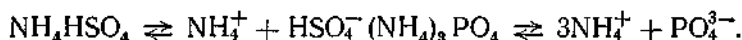
Використання. Аміак є сировиною для добування солей амонію, азотної кислоти, азотних добрив, барвників та лікарських речовин. Рідкий аміак використовують у холодильних машинах для створення штучного холоду. Водні розчини аміаку широко застосовуються в медицині та побуті.

14.4. СОЛІ АМОНІЮ

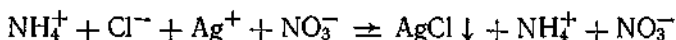
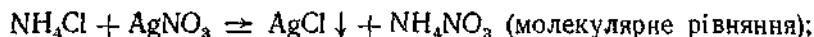
Будова речовини. Солі амонію за своїми властивостями дуже подібні до солей лужних металів. Це — кристалічні речовини з іонним типом зв'язку.

Фізичні властивості. Солі амонію легко розчинні у воді.

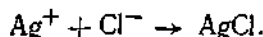
Хімічні властивості. Ці сполуки є сильними електролітами, які у водних розчинах практично повністю дисоціюють на іони:



Солі амонію вступають у реакції обміну з іншими солями:

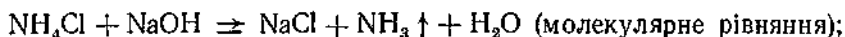


(іонне рівняння);



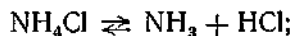
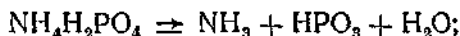
Іони NH_4^+ у реакціях обміну між солями не руйнуються.

Під час взаємодії солей амонію з лугами утворюються аміак і вода:



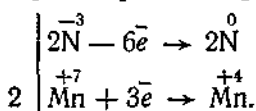
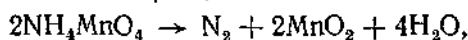
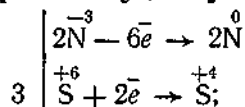
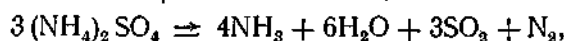
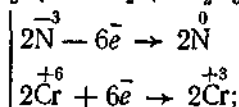
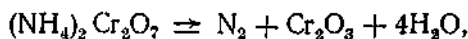
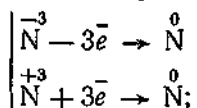
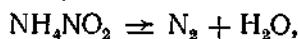
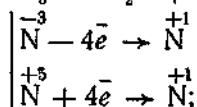
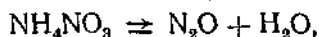
Це — якісна реакція на солі амонію. Якщо під час нагрівання солі з лугом утворюється аміак, який визначають за запахом або за зміною забарвлення змоченого водою червоного лакмусового папірця, значить, це — сіль амонію.

Солі амонію, утворені кислотами-неокисниками, розкладаються з виділенням аміаку:





Солі амонію з аніонами-окисниками розкладаються з утворення сполук азоту, в яких він має різний ступінь окислення:

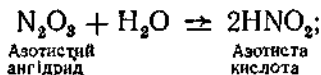


14.5. ОКСИДИ АЗОТУ

Будова речовини. Оксиди азоту — речовини з ковалентним полярним зв'язком. Їх фізичні властивості наведено в табл. 42.

Хімічні властивості. Оксид азоту (I) і оксид азоту (II) є несолеутвірними, решта — кислотними.

Взаємодія з водою (гідратація). Усі вони за винятком оксидів азоту (I) і (II) взаємодіють з водою з утворенням відповідних кислот:



Азотистий
ангідрид

Азотиста
кислота



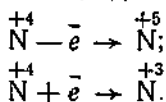
Азотний
ангідрид

Азотна
кислота

Оксид азоту (IV) — змішаний ангідрид, який утворює дві кислоти:



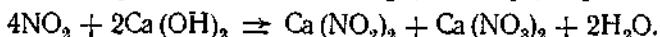
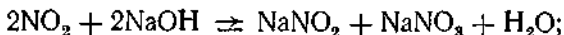
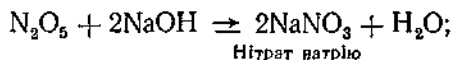
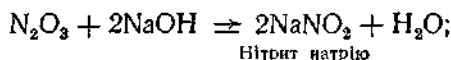
Це — реакція самоокислення-самовідновлення, тобто диспропорції:



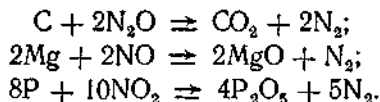
Таблиця 42. Оксиди азоту

формула	Назва	Ступінь окислення азоту	Агрегатний стан за звичайних умов, колір	Температура плавлення, °С	Температура кипіння, °С	Реакція одержання
N_2O	Оксид азоту (I), закис азоту, геміоксид азоту, „веселящий“ газ	+1	Газ (безколірний)	-91,0	-88,5	$\text{NH}_4\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$
NO	Оксид азоту (II), окис азоту, монооксид	+2	Те ж саме	-163,6	-151,6	$4\text{NH}_3 + 5\text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{NO} + 6\text{H}_2\text{O}$ $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 \text{розв} \rightleftharpoons 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
N_2O_3	Оксид азоту (III), азотистий ангідрид	+3	Тверда речовина, рідина (синього кольору)	-101,0	-40,0	$\text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{HNO}_3 \rightleftharpoons (\text{розклад}) \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{HAsO}_3$
NO_2	Оксид азоту (IV), диоксид азоту	+4	Газ (бурого кольору)	-11,2	21,0	$2\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$
N_2O_4	Тетраоксид азоту	+4	Тверда речовина (безколірна)	-11,2	21,0	$2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$
N_2O_5	Оксид азоту (V), азотний ангідрид	+5	Те ж саме	41,0	33,0	$2\text{HNO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons 2\text{HPO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$

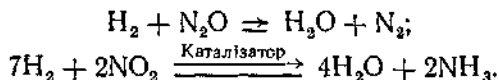
Взаємодія з лугами. Ці реакції схожі на реакції взаємодії з водою — вони відбуваються з утворенням солей відповідних кислот:



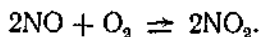
Окисні властивості. Речовини, що мають велику спорідненість до кисню (вуглець, фосфор, деякі метали), енергійно згорають в атмосфері N_2O , NO , NO_2 , тобто ці оксиди виявляють окисні властивості:



Взаємодія водню з оксидом азоту (I) відбувається під час підпалювання, з оксидом азоту (IV) — за наявності каталізатора (платини, нікелю):



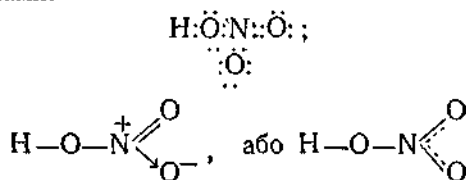
Відновні властивості оксиду азоту (II). Цей оксид дуже легко окислюється до оксиду азоту (IV) киснем повітря:



Використання. Оксид азоту (I) використовується як анестезуючий засіб, оксид азоту (IV) — як окисник у рідкому ракетному паливі та каталізатор окислення органічних сполук, а також для очищення нафтопродуктів. Оксид азоту (II) та оксид азоту (IV) є проміжними продуктами виробництва азотної кислоти.

14.6. АЗОТНА КИСЛОТА

Будова молекули. Молекулярна формула азотної кислоти HNO_3 . У вигляді молекул вона існує в безводному стані та в парах, у водному розчині — практично повністю дисоційована $HNO_3 \rightleftharpoons H^+ + NO_3^-$. Будову її молекули можна зобразити електронною і структурною формулами:

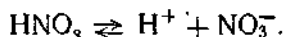


Валентність азоту в азотній кислоті дорівнює 4, ступінь окислення +5.

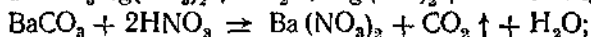
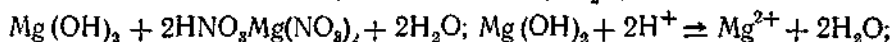
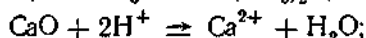
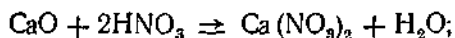
Фізичні властивості. Чиста азотна кислота — безбарвна рідина з характерним запахом і температурою кипіння $86^\circ C$. Вона димить на повітрі, тому що її пара утворює з вологою повітря крапельки туману. З водою азотна кислота змішується в будь-яких співвідношеннях. Практичне використання має водний розчин азотної кислоти, густина якого становить 1440 кг/м^3 , масова частка HNO_3 — 63—65%. Водний

розчин азотної кислоти з масовою часткою HNO_3 96—98 % називають концентрованою азотною кислотою. У технічній азотній кислоті розчинена деяка кількість NO_2 , що забарвлює її в жовтий колір.

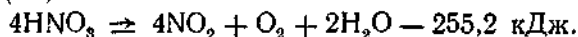
Хімічні властивості. Кислотні властивості. Азотна кислота належить до сильних одноосновних кислот. У водному розчині вона майже повністю дисоціює на водень- та нітрат-іон:



Азотна кислота взаємодіє з основними оксидами, основами та солями:



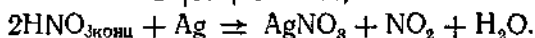
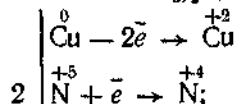
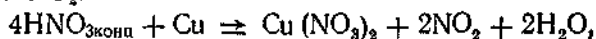
Під дією світла та під час нагрівання вона розкладається на воду, оксид азоту (IV) і кисень:



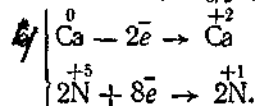
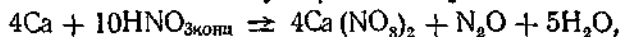
Окисні властивості. Взаємодія з металами. Азотна кислота — сильний окисник. Внаслідок взаємодії азотної кислоти з металами водень не виділяється. Він окислюється з утворенням води. Лише магній може витіснити водень із азотної кислоти, та й то на початку реакції. Взаємодія з металами супроводжується відновленням азоту і утворенням NO_2 , NO , N_2O , N_2 або NH_3 , який з HNO_3 утворює сіль NH_4NO_3 .

Звичайно під час взаємодії азотної кислоти з активними металами одночасно відбувається кілька реакцій. Записують рівняння тієї реакції, яка переважає за даних умов.

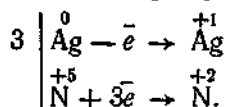
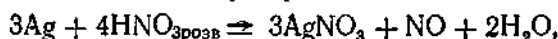
Концентрована азотна кислота не діє на Fe , Cr , Al , Pt , Au , Ir , Ta . У процесі її взаємодії з іншими важкими металами в результаті реакції виділяється NO_2 :



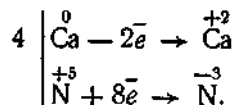
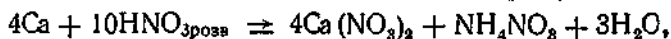
Внаслідок взаємодії концентрованої азотної кислоти з лужними та лужноземельними металами утворюється N_2O :



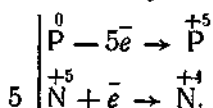
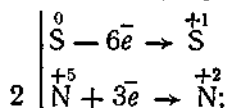
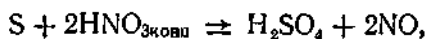
Розведена азотна кислота не взаємодіє з Pt, Au. В результаті взаємодії з важкими металами утворюється NO:



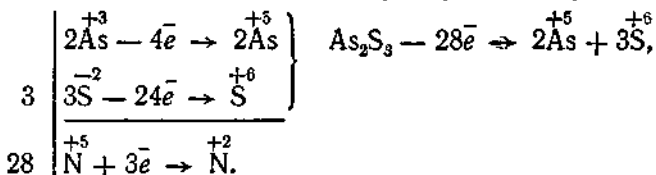
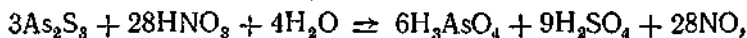
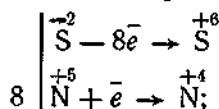
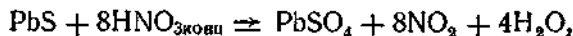
Внаслідок її взаємодії з лужними, лужноземельними металами, а також з оловом і залізом утворюється NH_3 (NH_4NO_3):



Взаємодія з неметалами. Азотна кислота взаємодіє з багатьма неметалами. Так, сірку вона окислює до сірчаної кислоти, фосфор — до фосфорної, а сама відновлюється до NO (розведена) та NO_2 (концентрована):



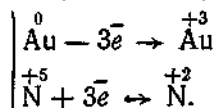
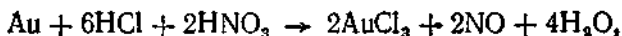
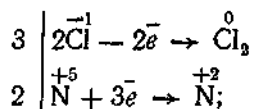
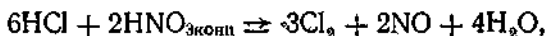
Взаємодія зі складними неорганічними речовинами. Азотна кислота окислює багато складних речовин:



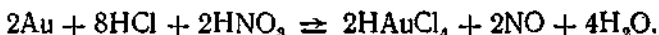
Якщо окислюються два елементи, які входять до складу однієї речовини (у As_2S_3 окислюється і As^{+3} і S^{-2}), треба слідкувати, щоб у рівняннях напівреакцій зберігалось молярне співвідношення у цій речовині:

$$v(As) : v(S) = 2 : 3.$$

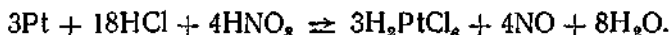
Суміш одного об'єму концентрованої азотної кислоти та трьох об'ємів концентрованої хлороводневої кислоти називають «царською водкою». В ній розчиняються всі метали, зокрема золото та платина. Така дія «царської водки» обумовлена утворенням хлору, який є дуже активним під час виділення:



Хлорид золота (III) з надлишком хлороводневої кислоти утворює комплексну тетрахлороауратну кислоту $H[AuCl_4]$, тому останнє рівняння може мати такий вигляд:



Платина утворює гексахлороплатинатну кислоту:



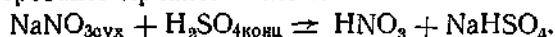
Взаємодія з органічними речовинами. Реакції окислення. Багато органічних речовин (скипидар, папір, солома, олії) під дією концентрованої азотної кислоти руйнуються та займаються. Тліюча скіпка розгоряється в азотній кислоті, як і у кисні.

Реакції нітрування. Під дією азотної кислоти на вуглеводні утворюються нітросполуки, наприклад нітрометан і нітробензол.

Реакція етерифікації. Внаслідок дії на речовини, що містять гідроксильну групу $-OH$, утворюються складні ефіри, наприклад нітрогліцерин, нітроцелюлоза.

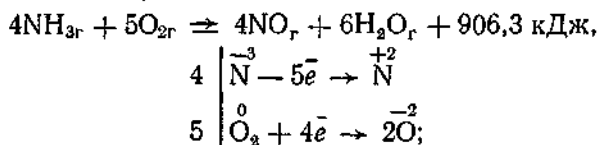
Ксантопротеїнова реакція. Це — реакція на білки. На тканині від азотної кислоти з'являються дірки, на шкірі — жовті плями. Коли своєчасно не змити концентровану азотну кислоту зі шкіри, утворюються виразки.

О д е р ж а н н я. В лабораторії азотну кислоту одержують дією на її солі концентрованої сірчаної кислоти:



У промисловості азотну кислоту добувають аміачним способом, який складається з трьох етапів:

1) окислення аміаку на платиновому каталізаторі до NO:



2) окислення оксиду азоту (II) киснем повітря до NO₂:



3) поглинання оксиду азоту (IV) водою за наявності надлишку кисню:



Внаслідок цієї реакції утворюється кислота, в якій масова частка HNO₃ становить 40—60 %. Концентровану азотну кислоту (з масовою часткою HNO₃ 96—98 %) добувають перегонкою суміші кислот — розведеної азотної та концентрованої сірчаної.

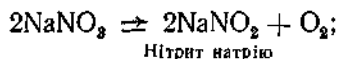
Використання. Азотну кислоту використовують для виробництва барвників, лікарських і вибухових речовин, пластичних мас, азотних добрив. Замість рідкого кисню концентровану азотну кислоту застосовують як окисник у реактивних двигунах.

14.7. СОЛІ АЗОТНОЇ КИСЛОТИ

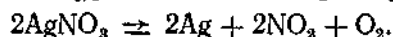
Будова речовини. Солі азотної кислоти називають нітратами. Нітрати калію, натрію, кальцію на амонію — це селітри. Нітрати мають кристалічну будову з іонним типом зв'язку.

Фізичні властивості. Усі солі азотної кислоти розчиняються у воді.

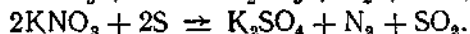
Хімічні властивості. Під час нагрівання нітрати плавляться, а потім розкладаються з виділенням кисню. Однак внаслідок розкладу нітрату амонію кисень не утворюється. Склад продуктів розкладу залежить від природи катіона солі. Нітрати лужних і лужноземельних металів перетворюються на нітрити, виділяючи кисень. Нітрати важких металів розкладаються з утворенням оксиду азоту (IV), кисню та оксиду металу або металу у вільному стані:



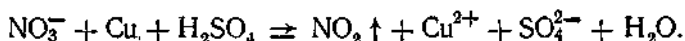
Нітрит натрію



Тому в розплавленій селітрі жарини спалахують, сірка та інші горючі речовини горять:



Під час нагрівання солей азотної кислоти з концентрованою сірчаною кислотою та міддю утворюється газ бурого кольору — оксид азоту (IV). За цією реакцією солі азотної кислоти відрізняють від інших солей, тобто визначають наявність іона NO_3^- :



Солі азотної кислоти використовують у сільському господарстві як добрива, в піротехніці для виготовлення чорного пороху та вибухових речовин.

14.8. АЗОТНІ ДОБРИВА

Азот є важливим елементом живої природи. Він міститься в білках, без яких неможливе життя. Але в природі цей елемент існує переважно у вигляді простої речовини N_2 (вільного азоту), що є складовою частиною повітря. Рослини не можуть засвоювати вільний азот з повітря. Вони використовують для живлення азот розчинних сполук. У ґрунті міститься мало таких сполук. Вони утворюються внаслідок гниття органічних решток. Певні види бактерій, що живуть у ґрунті та на коренях бобових рослин, засвоюють вільний азот з повітря і перетворюють його на азотні сполуки. Під час грозових розрядів азот повітря окислюється киснем і збагачує ґрунт розчинними сполуками азоту. Однак сільськогосподарські рослини потребують більше сполук азоту, ніж їх потрапляє в ґрунт в результаті зазначених природних процесів. Тому необхідно вносити в ґрунт азотні добрива — речовини, що містять азот.

Як добрива використовують такі сполуки: селітри — NaNO_3 — натрієву, KNO_3 — калієву, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ — кальцієву, NH_4NO_3 — амонійну; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — сульфат амонію, NH_4Cl — хлорид амонію, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ — сечовину, а також аміачну воду.

Природні джерела нітратів досить обмежені. Поклади селітри знайдено лише у Чилі. Однак чилійська селітра не може задовольнити світові потреби промисловості та сільського господарства.

Загальні витрати сполук азоту становлять 500—700 млн т на рік. Ці сполуки одержують на заводах по виробництву синтетичного аміаку за високих температур та тиску із застосуванням дорогого обладнання.

Зараз вчені намагаються знайти спосіб сполучення азоту повітря з киснем для добування азотної кислоти без використання аміаку. Однак ці процеси потребують великої кількості енергії і поки що економічно не вигідними.

Перспективним є відтворення в заводських реакторах природних способів фіксації атмосферного азоту за нормальних температури та тиску з використанням сонячної енергії. Перший спосіб (хімічний) — відтворення за допомогою каталізаторів, другий (біохімічний) — за допомогою спеціально виведених генетиками азотофіксуючих бактерій та рослин.

14.9. ФОСФОР

Будова речовини. Відомо декілька алотропних модифікацій простої речовини фосфору. До них належать білий, червоний та чорний фосфор (табл. 43). Це — тверді речовини з молекулярною (білий фосфор), атомною (червоний та чорний) або кристалічною ґраткою.

Фізичні властивості. Густина, температури плавлення та кипіння білого фосфору менші, ніж червоного та чорного.

Таблиця 43. Алотропні модифікації фосфору

Фізичні властивості	Білий фосфор (P ₄)	Червоний фосфор (P _n)	Чорний фосфор (P _n)
Зовнішній вигляд	Білий кристалічний порошок	Червоний порошок	Чорний графітоподібний порошок або кристал
Тип кристалічної ґратки	Молекулярна, у вузлах — тетраедричні молекули	Атомна	Атомна, шарувата, подібна до графіту
Густина, кг·м ⁻³	1820	2000—2400	2690
T _{пл.} , °C	44,1 (без повітря)	593	566
T _{кип.} , °C	257	429	453
Розчинність:			
у воді	Нерозчинний	Нерозчинний	Нерозчинний
у сірководнеці	Розчинний	»	»
у бензолі	»	»	»
Особливості	Світиться, отруйний, діелектрик	Не світиться, не отруйний, діелектрик	Напівпровідник

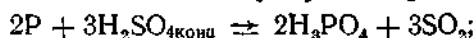
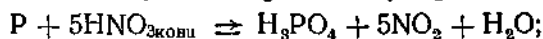
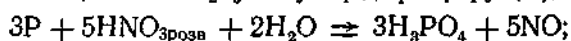
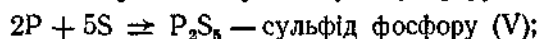
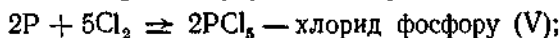
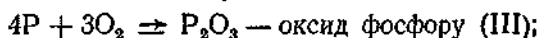
Зі зміною температури відбуваються взаємні перетворення алотропних модифікацій. Білий фосфор перетворюється на червоний після нагрівання до температури 400 °C (протягом 4 год), чорний — внаслідок нагрівання до 220—370 °C (протягом 8 год) або під тиском. У результаті охолодження парів з червоного фосфору утворюється білий.

Поширення у природі. У вільному стані фосфор у природі не трапляється. У мінералах і в ґрунті він міститься у вигляді солей фосфорної кислоти. Головні мінерали фосфору — апатит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$, або $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ і фосфорит $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2$, або $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$.

Під час (анаеробного гниття органічних решток, що містять фосфор, утворюються його леткі водневі сполуки, які внаслідок зіткнення з повітрям загоряються. Це явище і є причиною появи «блукуючих вогників», які інколи можна спостерігати на болотах і цвинтарях.

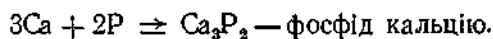
Хімічні властивості. Фосфор хімічно активніший за азот. Це пояснюється тим, що прості зв'язки між атомами фосфору в кристалічних ґратках простої речовини слабші за потрійні між атомами в молекулах азоту.

Відновні властивості. Фосфор окислюється більш електронегативними елементами: киснем, галогенами, сіркою, а також кислотами або солями-окисниками до ступенів окислення +3 або +5. Реакції з білим фосфором відбуваються легше, ніж з червоним або чорним. Білий фосфор займається на повітрі без підпалювання (тому його зберігають під водою), червоний — за температури більше 24 °С:

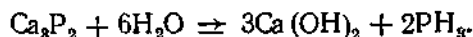


Остання реакція відбувається під час тертя голівки сірника, вкритої сумішшю дихромату калію $K_2Cr_2O_7$, бертолетової солі $KClO_3$, сірки S і каталізатора MnO_2 або Fe_2O_3 , об бічну поверхню коробки, на яку нанесено червоний фосфор P і розмелене скло).

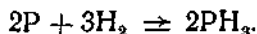
Окисні властивості. В реакціях з металами фосфор виявляє окисні властивості, відновлюючись до ступеня окислення —3:



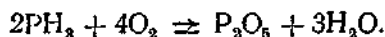
Фосфіди розкладаються водою (реакція гідролізу) з утворенням фосфіну PH_3 — сполуки, подібної до аміаку NH_3 :



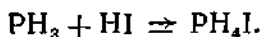
Фосфін одержують нагріванням фосфору в атмосфері водню до 300 °С:



Фосфін — безбарвний газ, дуже токсичний, має сильні відновні властивості, легко окислюється повітрям:

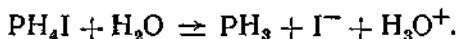


Основні властивості фосфіну слабші за властивості аміаку. Фосфін утворює солі тільки з найбільш сильними кислотами ($HClO_4$,



Йодид
фосфонію

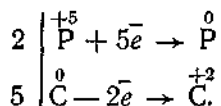
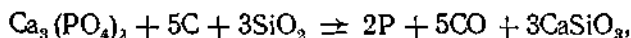
І всі функції розкладаються водою з утворенням фосфіну:



На відміну від аміаку фосфін дуже мало розчиняється у воді. Водний розчин фосфіну не виявляє кислотних і основних властивостей.

Водневі сполуки фосфору є не такими міцними, як сполуки азоту. Це пояснюється тим, що атом фосфору, який має більший радіус, ніж азот, слабше притягує до себе спільні електронні пари.

Одержання. Фосфор одержують з фосфату кальцію $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, який є складовою частиною мінералів апатиту та фосфориту. Суміш апатиту (або фосфориту) з піском і коксом прожарюють в електричній печі:

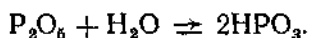


Використання. Білий фосфор використовують для одержання димоутворюючих і горючих речовин, червоний — для виготовлення сірників.

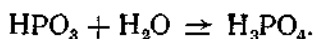
Фосфор застосовують у металургії як розкисник і компонент деяких металічних сплавів, а також для виготовлення напівпровідників, у виробництві фосфорорганічних речовин і добрив.

14.10. КИСНЕВІ СПОЛУКИ ФОСФОРУ

Оксид фосфору (V). Молекулярна формула цього оксиду — P_4O_{10} , традиційна емпірична P_2O_5 . Він має вигляд білого порошку. Оксид фосфору (V) виявляє властивості кислотних оксидів. Він енергійно сполучається з водою та її парою і тому використовується для висушування речовин. З водою оксид фосфору (V) утворює фосфорні кислоти, тому його називають фосфорним ангідридом. На холоді утворюється метафосфорна кислота, яка є отруйною:



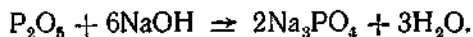
Під час нагрівання до метафосфорної кислоти приєднується вода і утворюється ортофосфорна кислота:



З лугами оксид фосфору (V) утворює мета- або ортофосфати:

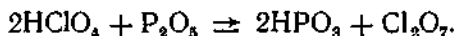
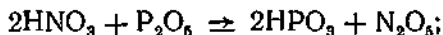


Метафосфат
натрію

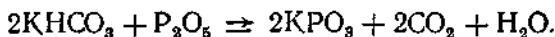


Ортофосфат
натрію

Оксид фосфору (V) забирає воду від кислот, утворюючи ангідриди, наприклад оксид хлору (VII) — хлорний ангідрид і оксид азоту (V) — азотний ангідрид, які не можна одержати розкладом цих кислот:

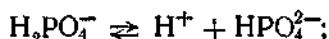
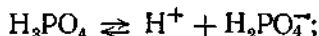


Оксид фосфору (V) витісняє легкі ангідриди з солей:

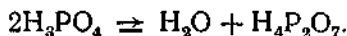


Ортофосфорна (фосфорна) кислота. Молекулярна формула — H_3PO_4 , структуру наведено в табл. 34. Ступінь окислення фосфору в цій сполуці +5.

Ортофосфорна кислота має вигляд безбарвних прозорих кристалів, температура плавлення яких становить 42 °С. Вона добре розчиняється у воді, нелегка і належить до електролітів середньої сили. У водному розчині ортофосфорна кислота дисоціює ступінчасто:



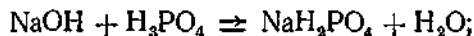
Ортофосфорна кислота виявляє звичайні кислотні властивості і не має окислювальних. Як усі кислоти, вона взаємодіє з основними оксидами, основами та металами, що в ряду стандартних електронних потенціалів розташовані перед воднем. За температури 260 °С ортофосфорна кислота частково втрачає воду, перетворюючись на дифосфорну ($H_4P_2O_7$):



Кисневмісні сполуки фосфору міцніші, ніж азоту.

Солі ортофосфорної кислоти. Ці сполуки називаються фосфатами. Ортофосфорна кислота є триосновною і утворює три типи солей:

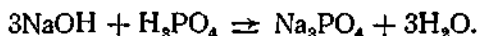
1) дигідрофосфати (однозаміщені солі) NaH_2PO_4 , $Ca(H_2PO_4)_2$ — заміщення одного атома водню кислоти металом:



*) гідролізує (двозаміщені солі) Na_2HPO_4 , CaHPO_4 — заміщення двох атомів водню кислоти металом:



3) фосфати (тризаміщені солі) Na_3PO_4 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ — заміщення трьох атомів водню кислоти металом:

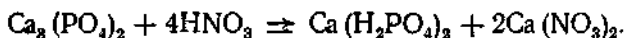


Усі фосфати лужних металів і амонію добре розчиняються у воді. Фосфати інших металів мають різну розчинність у воді: дигідрофосфати розчинні, гідрофосфати малорозчинні, фосфати нерозчинні.

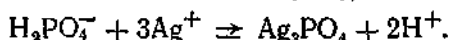
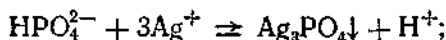
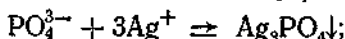
У водних розчинах фосфати зазнають гідролізу:



Нерозчинні фосфати під дією сильних кислот переходять у розчинні кислі солі:



Нітрат срібла є реактивом на іони PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- :



Фосфат срібла — осад яскраво-жовтого кольору, який розчиняється в сильних кислотах.

14.11. ФОСФОРНІ ДОБРИВА

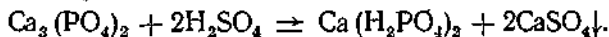
Фосфор є важливим елементом живої природи. Він міститься у тваринних і рослинних організмах у складі білків крові, кісткової, м'язової та нервової тканин, молока, насіння. Рослини поглинають фосфор із ґрунту у вигляді мінеральних солей. Рослинна їжа є джерелом фосфору для тварин. До організму людини фосфор надходить разом з рослинними і тваринними продуктами харчування. Масова частка фосфору в організмі людини становить 1,16 %. Гинучи, живі організми потрапляють у ґрунт, де органічні сполуки фосфору перетворюються на неорганічні — фосфати. Так здійснюється кругообіг фосфору в природі.

Діяльність людини змінює цей природний процес. Разом з урожаєм з полів виноситься фосфор. Рослини погано розвиваються, якщо у ґрунті мало фосфатів. Щоб забезпечити добрий урожай сільськогосподарських культур, необхідно вносити у ґрунт фосфорні добрива та гній.

Застосовують такі фосфорні добрива: фосфоритне борошно, простий суперфосфат, подвійний суперфосфат, преципітат та ін. Основною речовиною для виробництва фосфорних добрив є мінерали фосфорит і апатит.

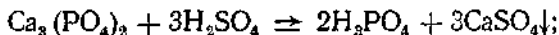
Фосфоритне борошно — це розмелений фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, який не розчиняється у воді, а отже, засвоюється не всіма рослинами і тільки на кислих ґрунтах.

Простий суперфосфат — це суміш розчинного дигідрофосфату кальцію $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ і нерозчинного сульфату кальцію CaSO_4 . Для його одержання подрібнений фосфорит або апатит обробляють сірчаною кислотою:



Подвійний суперфосфат — це дигідрофосфат кальцію $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Процес його одержання відбувається у дві стадії:

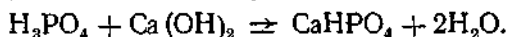
1) під дією розведеної сірчаної кислоти на фосфорит або апатит утворюється ортофосфорна кислота:



2) внаслідок дії ортофосфорної кислоти на апатит або фосфат утворюється дигідрофосфат кальцію:



Преципітат — це гідрофосфат кальцію CaHPO_4 . Його одержують дією ортофосфорної кислоти на гідроксид кальцію:



Складними добривами, що містять, крім фосфору, також азот, є *амофоси*: $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Із кісток тварин готують фосфорне добриво — *кісткове борошно*.

15. ГОЛОВНА ПІДГРУПА ЧЕТВЕРТОЇ ГРУПИ

15.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Будова атома. Елементи головної підгрупи четвертої групи — p^2 -елементи. Вони мають на p -підрівні зовнішнього рівня два неспарені електрони та вільну p -орбіталь, на яку під час збудження атома може переходити розпарований електрон s -підрівня. Тому їх валентність становить 4, а ступені окислення -4 , 0 , $+2$, $+4$. Як і в інших групах, в них спостерігається подібність властивостей елементів і сполук (табл. 44).

Властивості. Водневі сполуки вуглецю та кремнію на відміну від водневих сполук елементів головних підгруп сьомої — п'ятої

груп не виявляють кислотних та основних властивостей, що пояснюється низькою полярністю зв'язків C—H та Si—H внаслідок близьких електронегативностей атомів і неполярності молекул CH₄ та SiH₄. У елементів цієї групи, які займають проміжне положення в періодах між металами і неметалами, спостерігається зміна властивостей від неметалічних до металічних із зростанням порядкового номера. Так, вуглець і кремній є типовими неметалами, германій має металічні і неметалічні властивості, а олово та свинець — метали

Таблиця 44. Характеристика елементів головної підгрупи четвертої групи

Елемент		Порядковий номер	Електронна конфігурація зовнішнього рівня	Формули гідратів оксидів з найвищим ступенем окислення
Назва	Символ			
Вуглець	C	6	2s ² 2p ²	H ₂ EO ₃
Кремній	Si	14	3s ² 3p ²	H ₂ EO ₃ або H ₄ EO ₄
Германій	Ge	32	4s ² 4p ²	H ₂ EO ₃ або H ₄ EO ₄
Олово	Sn	50	5s ² 5p ²	H ₂ EO ₃ або H ₄ EO ₄
Свинець	Pb	82	6s ² 6p ²	H ₂ EO ₃ або H ₄ EO ₄

Примітка. Формула гідриду з найнижчим ступенем окислення елемента — EH₄, оксиду з найвищим ступенем — EO₂. Характерні ступені окислення елементів: -4, 0, +2, +4.

Електронегативність у групі зменшується від 2,5 (вуглець) до 1,55 (свинець). Вуглець і кремній утворюють стабільні сполуки із ступенем окислення +4, олово та свинець +2. Оксиди вуглецю та кремнію в ступенях окислення +4 є кислотними, оксиди олова та свинцю — амфотерними.

З усіх елементів головної підгрупи четвертої групи тільки атоми вуглецю утворюють кратні π-зв'язки та ланцюги.

15.2. ВУГЛЕЦЬ

Будова речовини. Відомо кілька алотропних модифікацій простої речовини вуглецю. До них належать алмаз, графіт, карбін і букибол. Це тверді речовини з атомною кристалічною ґраткою, які різняться будовою кристалів і фізичними властивостями.

Поширення у природі. У природі вуглець трапляється у зв'язаному та вільному стані (алмаз, графіт, карбін). Карбін нещодавно було знайдено в мінералі чаюїті.

Солі вугільної кислоти є в мінералах, наприклад кальциті (вапняку) CaCO₃ і доломіті CaCO₃ · MgCO₃. У повітрі міститься оксид вуглецю (IV) CO₂. Вуглець — складова частина рослинних і тваринних організмів, а також вугілля, нафти, торфу.

Вуглець атмосферного оксиду вуглецю (IV) у процесі фотосинтезу засвоюється рослинами. Внаслідок цього утворюються органічні ре-

човини та виділяється кисень. Із рослин вуглець надходить в організми тварин. Кам'яне вугілля, нафта, природні гази утворені рештками рослин і тварин. Під час дихання рослин і тварин, згоряння кам'яного вугілля, нафти, горючих газів, виверження вулканів, а також із мінеральних джерел вуглець у вигляді оксиду вуглецю (IV) повертається в атмосферу. Під час вивітрювання гірських порід атмосферний оксид вуглецю (IV) зв'язується і потрапляє до складу мінералів. Атоми вуглецю в природі постійно переходять з одних речовин в інші.

Фізичні властивості. Алмаз — найтвердіша в природі речовина. Чистий алмаз утворює безбарвні, прозорі, блискучі кристали, які сильно заломлюють світло. Атоми вуглецю в них знаходяться на однаковій відстані один від одного. Кожний атом зв'язаний ковалентними зв'язками, які напрямлені до вершин тетраедра, з іншими чотирма атомами (див. рис. 9, б). Алмаз добре проводить тепло і практично не проводить електричний струм. Його великі прозорі відшліфовані кристали (діаманти) використовують для виготовлення ювелірних прикрас.

Алмаз у промисловості застосовується для різки скла, шліфовки металів та інших твердих матеріалів. Нещодавно вчені добули штучні алмази.

Графіт — м'яка кристалічна речовина чорного кольору з металічним блиском. У графіті атоми вуглецю розміщені шарами (рис. 18). Зв'язки між атомами двох шарів менш міцні, ніж між атомами одного шару. Тому під час тертя об тверду поверхню кристал графіту розщеплюється на лусочки. Графіт добре проводить електричний струм і тепло. Його використовують для виготовлення електродів, олівців і як мастило. Деревне вугілля, кокс, тваринне вугілля, сажа — це сукупність дуже дрібних кристаликів графіту.

У 1968 р. в лабораторії російського вченого А. Сладкова синтезували третю алотропну видозміну вуглецю — карбін, який має лінійну структуру. Відомі два різновиди карбіну: поліїнова структура, яка побудована з ланцюгів вуглецевих атомів, зв'язаних між собою одинарними та потрійними зв'язками, що чергуються



і полікумулен, який має лише подвійні зв'язки:



Густина та твердість карбіну більші, ніж графіту, але менші, ніж алмазу. Карбін — речовина білого кольору, хімічно інертна, виявляє властивості напівпровідника.

У 1985 р. у США одержали четверту алотропну модифікацію вуглецю C_{60} сферичної структури (форма футбольного м'яча), яку назвали букиболом. Це — кристалічна речовина чорного кольору з густиною

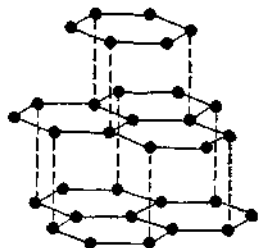


Рис. 18. Кристалічна гратка графіту

1,65 г/см³, яка плавиться за температури 360 °С, стійка на повітрі, розчиняється в органічних розчинниках. Перспективне його використання — для виробництва надпровідникових плівок.

Вуглець у будь-якій алотропній видозміні не має ні запаху, ні смаку, тугоплавкий і не розчиняється, крім букиболу, в звичайних розчинниках.

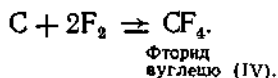
Графіт у вигляді вугілля (особливо деревного) має високу адсорбційну здатність.

Адсорбція — це поглинання однієї речовини поверхнею іншої. Речовини, на поверхні яких відбувається поглинання, називаються адсорбентами. Адсорбційна здатність адсорбента залежить від площі його поверхні. Для збільшення адсорбційної здатності вугілля його активують — діють перегрітою водяною парою. Внаслідок цього з пор вугілля видаляються речовини, що їх заповнюють, і поверхня поглинання збільшується.

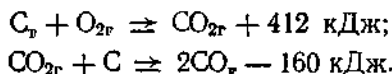
Активоване вугілля використовують для поглинання пари летких речовин з повітря та газових сумішей (наприклад у протигазях), видалення з організму людини (з крові, органів травлення) шкідливих речовин, очищення води, продуктів харчування (масел, жирів), а також як каталізатор у деяких хімічних виробництвах.

Хімічні властивості. Розглянемо хімічні властивості вуглецю на прикладі графіту. За звичайної температури графіт хімічно малоактивний. Під час нагрівання він взаємодіє з багатьма речовинами — киснем, сіркою, азотом, металами, оксидами металів.

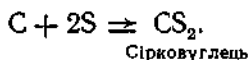
Відновні властивості. Графіт безпосередньо сполучається з фтором (з іншими галогенами не взаємодіє):



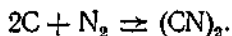
Під час взаємодії з киснем він утворює два оксиди — оксид вуглецю (II) CO та оксид вуглецю (IV) CO₂:



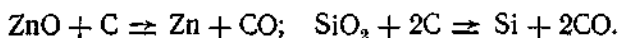
За температури 900—1000 °С графіт сполучається з сіркою:



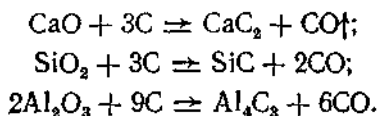
У результаті пропускання електричного дугового розряду між двома графітовими електродами в атмосфері азоту утворюється ціан (CN)₂:



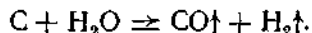
Під час взаємодії (за високої температури) з оксидами вуглець відновлює елементи до вільного стану:



Внаслідок цього утворюються карбіди:



Розжарений вуглець взаємодіє з водою:

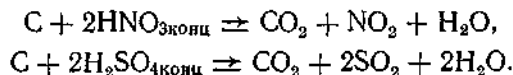


Під час нагрівання з сульфатом барію вуглець відновлює сірку з ступеня окислення +6 до -2:

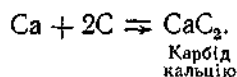


У реакції горіння чорного пороху вуглець відновлює сірку до сульфідної сірки (S^{-2}), нітрат-іон — до вільного азоту (п. 13.5). У реакції одержання фосфору з фосфату кальцію він теж є відновником (п. 14.9).

Вуглець стійкий до дії лугів та кислот. Лише концентрована азотна та сірчана кислоти за температури 100 °C окислюють його до CO_2 :

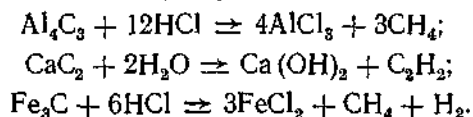


Окисні властивості. Під час взаємодії графіту з металами утворюються *карбіди*:



Карбіди утворюються також внаслідок взаємодії графіту з оксидами.

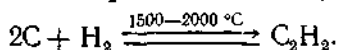
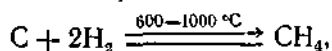
Існують карбіди металів трьох типів — похідні метану (карбід алюмінію Al_4C_3), похідні ацетилену (карбід кальцію CaC_2) та типу Fe_3C . Перші два типи — солеподібні сполуки. Внаслідок взаємодії карбідів з водою або кислотою утворюється відповідний вуглеводень — метан або ацетилен, у випадку Fe_3C — суміш метану та водню:



Карбіди перехідних металів (титану, вольфраму, заліза, нікелю та ін.) — металоподібні сполуки, які мають цінні властивості: електричну провідність, високу твердість, тугоплавкість, жаро- та хімічну стійкість.

Внаслідок відновлення SiO_2 графітом в електричній печі утворюється карбід кремнію (карборунд) SiC — дуже тверда, тугоплавка та хімічно стійка речовина.

Взаємодія графіту з воднем відбувається тільки за високих температур і наявності каталізаторів (Ni або Pt):



За інших умов можна одержати й інші вуглеводні.

Вуглеводні, як і похідні від них речовини різних класів (галогеновуглеводні, спирти, карбонові кислоти тощо), є предметом органічної хімії. До неорганічних сполук належать оксиди вуглецю, солі вугільної, ціановодневої HCN і тіоціановодневої HCNS кислот, карбіди та деякі інші речовини.

15.3. КИСНЕВІ СПОЛУКИ ВУГЛЕЦЮ

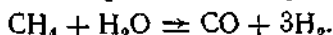
Вуглець утворює два оксиди: оксид вуглецю (II) CO та оксид вуглецю (IV) CO₂. Їх структурні формули — C=O та O=C=O.

Оксид вуглецю (II). Це — безбарвний отруйний газ, без запаху, не багатовалентний за повітря, дуже мало розчинений у воді.

Він утворюється внаслідок взаємодії оксиду вуглецю (IV) з розжареним вугіллям за температури понад 450 °С, в умовах нестачі повітря:

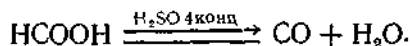


У промисловості його одержують також дією водяної пари на вугілля або метан:

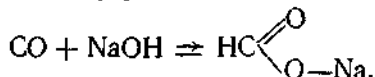


Суміш оксиду вуглецю (II) і водню, що утворюється, називається водяним газом, має високу теплотвірну здатність (під час горіння виділяє велику кількість теплоти), використовується як штучне газоподібне паливо.

У лабораторії оксид вуглецю (II) одержують з мурашиної кислоти — під дією концентрованої сірчаної кислоти, яка відбирає воду:



Цей оксид є несолевірним і за звичайних умов не взаємодіє з водою, кислотами, лугами. Під час нагрівання з твердим гідроксидом натрію утворюється сіль — формиат (або метанат) натрію:

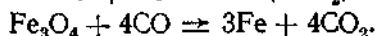
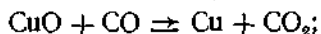


Найбільш характерні властивості оксиду вуглецю (II) — відновні.

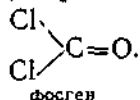
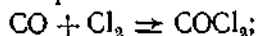
У повітрі та кисні оксид вуглецю (II) горить блакитним полум'ям:



За температури 300—1500 °С він відновлює метали з їх оксидів:



За наявності каталізатора (активованого вугілля) цей оксид взаємодіє з хлором, утворюючи фосген (COCl_2) — отруйну речовину, яка належить до хімічної зброї:

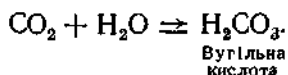


Оксид вуглецю (II) називають чадним газом. Він сполучається з гемоглобіном крові, що порушує постачання кисню тканинам організму. Тривале вдихання цього оксиду призводить до смерті.

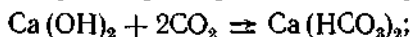
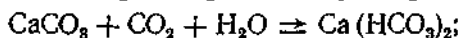
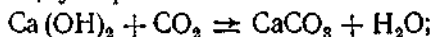
Оксид вуглецю (II) використовують для відновлення металів з їх оксидів, а також в органічному синтезі. Він є складовою частиною штучного газоподібного палива.

Оксид вуглецю (IV). Цей оксид називають вуглекислим газом, або вугільним ангідридом. Він безбарвний, не має запаху, важчий за повітря, за тиску $5,76 \cdot 10^6$ Па і температури 20 °С перетворюється на безбарвну рідину, під час випаровування якої поглинається велика кількість теплоти, а оксид вуглецю (IV) перетворюється на білу тверду масу (сухий лід).

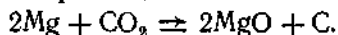
Оксид вуглецю (IV) розчиняється у воді з утворенням вугільної кислоти:



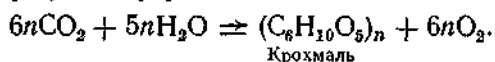
Він виявляє властивості кислотного оксиду — взаємодіє з лугами, основними оксидами, утворюючи солі:



Оксид вуглецю (IV) не підтримує горіння. Лише деякі речовини можуть горіти в CO_2 , наприклад магній:



Цей оксид бере участь у фотосинтезі:



У лабораторії оксид вуглецю (IV) добувають в апараті Кіппа взаємодією хлороводневої кислоти з карбонатом кальцію:



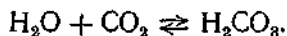
У промисловості його одержують випалюванням вапняку:



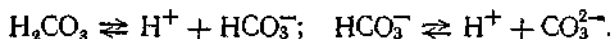
У природі оксид вуглецю (IV) утворюється під час дихання тварин і рослин, гниття органічних решток, горіння.

Цей оксид використовують для одержання соди, синтезу органічних кислот, гасіння пожеж, приготування газованих напоїв, охолодження продуктів харчування (сухий лід).

Вугільна кислота та її солі. Вугільна (вуглецева, карбонатна) кислота H_2CO_3 — нестійка сполука, яка може існувати лише в розведеному водному розчині:

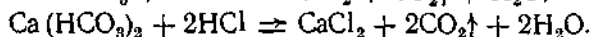


Це — слабка двоосновна кислота. У водному розчині вона дисоціює ступінчасто:

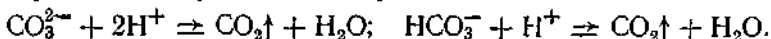


Вугільна кислота взаємодіє з оксидами та гідроксидами лужних та лужноземельних металів. Середні солі вугільної кислоти називають карбонатами (Na_2CO_3 — карбонат натрію, CaCO_3 — карбонат кальцію), кислі солі вугільної кислоти — гідрокарбонатами (NaHCO_3 — гідрокарбонат натрію, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ — гідрокарбонат кальцію). Карбонати лужних металів і амонію, всі гідрокарбонати розчиняються у воді та гідролізуються у розчинах (п. 10.6). Карбонати інших металів у воді не розчиняються. Карбонати амонію, хрому (III), заліза (III), міді (II) не існують.

Під дією сильних кислот на солі вугільної кислоти виділяється оксид вуглецю (IV):



Скорочені іонні рівняння цих реакцій мають такий вигляд:



Взаємодію солей вугільної кислоти з сильними кислотами використовують для того, щоб відрізнити карбонати та гідрокарбонати від інших солей.

Внаслідок взаємодії карбонатів з кислотами зв'язуються іони водню (як і під час взаємодії основ з кислотами), тому для нейтралізації кислот можна використовувати карбонати.

У сільському господарстві для зниження кислотності ґрунтів і покращання їх структури застосовують розмелений вапняк:



У результаті нагрівання всі солі вугільної кислоти, крім солей лужних металів, розкладаються з виділенням оксиду вуглецю (IV):



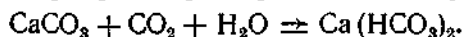
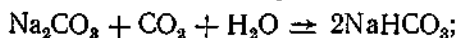
Ця реакція відбувається до кінця, якщо оксид вуглецю (IV) видалити із середовища реакції. Під час нагрівання гідрокарбонати лужних металів перетворюються на карбонати:



інші — на оксиди:

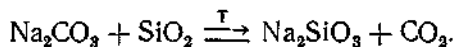


Якщо через водний розчин карбонату натрію або кальцію пропустити оксид вуглецю (IV), карбонати перетворюються на гідрокарбонати:



У неживій природі карбонат кальцію CaCO_3 — найпоширеніша сполука вуглецю. Його різновидами є крейда, мармур і вапняк.

Карбонат натрію Na_2CO_3 — це сода. Її одержують штучно і використовують у виробництві скла, мила, паперу, тканин, у нафтовій промисловості, побуті. В основі виробництва скла лежить хімічна реакція:



Гідрокарбонат натрію NaHCO_3 — питна сода застосовується в медицині, хлібопекарстві, а також для зарядки вогнегасників.

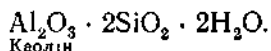
15.4. КРЕМНІЙ

Будова речовини. За будовою проста речовина кремній Si схожа на алмаз. У кристалі кожний атом зв'язаний з іншими чотирма ковалентними зв'язками, які направлені до вершин тетраедра. Ці зв'язки слабкіші, ніж у алмазі. Частина їх зруйнована за звичайних умов, що обумовлює наявність вільних електронів і напівпровідникові властивості кремнію.

Поширення в природі. Масова частка кремнію в земній корі становить 27,6 %. За поширенням у земній корі кремній посідає друге місце після кисню. У природі кремній трапляється лише у вигляді сполук. Вуглець — головний елемент живої природи, а кремній — неживої. Більшість гірських порід (кварц, слюда, польові шпати, пісок, глина) утворені силікатами — сполуками кремнію:



Пісок Польовий шпат



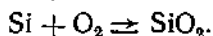
Каолін

і реплікаються до складу стебел і листя рослин, пір'я птахів і шерсть тварин.

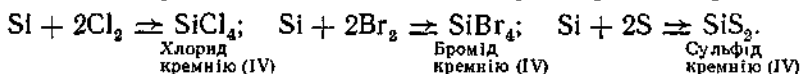
Фізичні властивості. За зовнішнім виглядом кремній більше схожий на метал, ніж на вуглець. Кристалічний кремній — крихка речовина сіро-стального кольору з металічним блиском, густина якої становить 2420 кг/м³, температура плавлення — 1420 °С, кипіння — 2600 °С.

Хімічні властивості. Кремній має слабші неметалічні властивості, ніж вуглець, тому що у його атома радіус більший і зовнішні електрони знаходяться далі від ядра.

Відновні властивості. Під час сильного нагрівання кремній горить на повітрі з утворенням оксиду кремнію (IV) SiO₂:

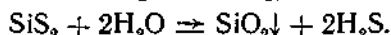
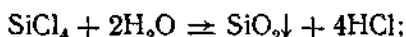


Під час нагрівання він взаємодіє з хлором, бромом, сіркою:

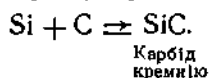


У цих сполуках кремній має ступінь окислення +4.

Сполуки кремнію з галогенами та сіркою у водному розчині зазнають гідролізу:

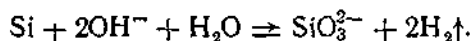
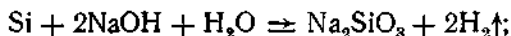


За високої температури кремній взаємодіє з вуглецем з утворенням дуже твердої речовини — карбіду кремнію (карборунду):

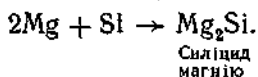


З карборунду виготовляють шліфувальні та точильні камені.

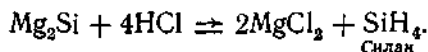
Кремній не взаємодіє з кислотами. Він реагує з розплавами або розчинами лугів:



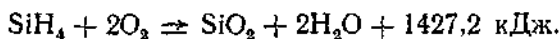
Окисні властивості. Під час нагрівання кремній взаємодіє з багатьма металами (Mg, Ca, Cu, Cr, Mn, Fe та ін.), утворюючи силіциди, в яких кремній виявляє ступінь окислення —4.



Внаслідок дії кислот на силіциди металів утворюються кремневодні, або силани:

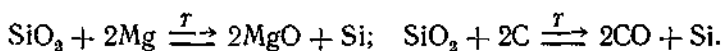


Силан — безбарвний газ, сильний відновник, який самозаймається на повітрі:



Крім SiH_4 , відомі також інші кремневодні. Загальна формула силанів $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, де $n \leq 8$. Силани схожі на вуглеводні ряду метану, але відрізняються від них більшою реакційною здатністю. Це пояснюється нестійкістю зв'язків Si—H та Si—Si в молекулах внаслідок послаблення у кремнію неметалічних властивостей порівняно з вуглецем.

О д е р ж а н н я. Кремній одержують внаслідок відновлення оксиду кремнію (IV) магнієм, алюмінієм або вуглецем за високих температур:



Використання. Кремній використовують для одержання різних сплавів. Сталь з масовою часткою кремнію 4 % легко намагнічується та розмагнічується. З неї виготовляють трансформатори, двигуни, генератори (електротехнічна сталь). Із сталі з масовою часткою кремнію 16 % і більше (кислотостійкої) виготовляють апарати для хімічної промисловості. Кристалічний кремній як напівпровідник використовують у радіо- та електротехніці. З кремнію виготовляють сонячні батареї, які перетворюють сонячне випромінювання на електричну енергію. Кремнієві сонячні батареї застосовують на космічних кораблях.

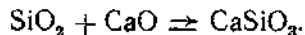
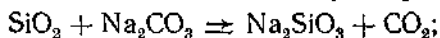
15.5. КИСНЕВІ СПОЛУКИ КРЕМНІЮ

Оксид кремнію (IV). Молекулярна формула — SiO_2 , структурна — $\text{Si} \begin{array}{l} \diagup 0 \\ \diagdown 0 \end{array}$. Ступінь окислення кремнію в цій сполуці +4. Вживають ще такі його назви: диоксид кремнію, кремнієвий ангідрид, кремнезем.

Оксид кремнію (IV) трапляється в природі у вигляді мінералу кварцу. Його прозорі безбарвні кристали називають гірським кришталем. Кремій, агат, яшма, пісок — різновиди кварцу.

Це — тверда тугоплавка речовина з атомною кристалічною ґраткою, нерозчинна у воді.

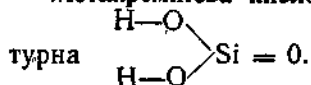
Оксид кремнію (IV) є кислотним. Під час його сплавлення з лугами, карбонатами лужних металів або основними оксидами утворюються солі кремнієвої кислоти — силікати:



Іони F^- та HF_2^- фторводневої, не діють на оксид кремнію (IV).
 Шлях до вивільнення фтороводневої кислоти з оксидом кремнію (IV)
 здійснюють за допомогою галогеніду фторид кремнію SiF_4 :



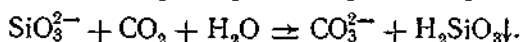
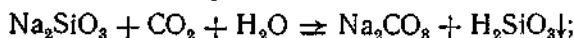
Метакремнієва кислота. Молекулярна формула — H_2SiO_3 , струк-



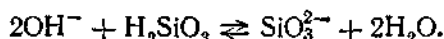
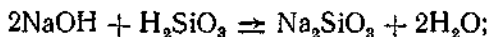
Ступінь окислення кремнію в цій сполуці +4. Вживають ще таку її назву — метасилікатна кислота.

Свіжоодержана речовина має вигляд драглистого осаду, у воді не розчиняється.

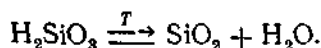
Метакремнієва кислота — слабка малостійка двоосновна кислота. Вона слабша за вугільну, тому вугільна кислота та оксид вуглецю (IV) можуть витіснити її з розчинів солей:



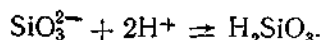
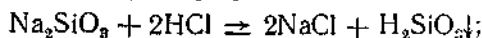
Метакремнієва кислота розчиняється в лугах, утворюючи солі:



Солі метакремнієвої кислоти — це силікати. У воді розчиняються лише силікати лужних металів. Розчини силікатів натрію та калію (Na_2SiO_3 і K_2SiO_3) називають рідким склом. Під час нагрівання метакремнієва кислота легко розкладається на оксид кремнію (IV) та воду:



Метакремнієву кислоту одержують дією іншої кислоти на її солі:



Природні силікати та кремнезем використовують для виробництва скла, фарфору, фаянсу, керамічних виробів, будівельних та в'язучих матеріалів.

Скло. З розплавленого кварцу виготовляють кварцове скло, яке пропускає ультрафіолетове випромінювання і має малий коефіцієнт розширення. Температура плавлення кварцу становить близько 1500°C , тому кварцове скло витримує дію високих температур. Його використовують для виготовлення ртутних ламп та лабораторного посуду.

Звичайне віконне або пляшкове скло виробляють, сплавляючи оксид кремнію (IV) у вигляді кварцу або піску з карбонатом каль-

цію (вапняк, мармур) і карбонатом натрію (сода)



Склад скла, що утворюється, можна приблизно описати формулою $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Розплавлене скло під час охолодження поступово загусає, стає в'язким, завдяки чому йому можна надати будь-якої форми.

Якщо замість карбонату натрію взяти карбонат калію (K_2CO_3 — поташ), утвориться міцне тугоплавке скло, яке застосовують для виготовлення хімічного посуду. В результаті сплавлення оксиду кремнію (IV) з поташем та оксидом свинцю (II) PbO одержують кришталі — важке скло, яке дуже заломлює світло.

Кольорове скло виготовляють, додаючи різні речовини. Невелика кількість оксиду кобальту (II) CoO забарвлює його в синій колір, оксиду хрому (III) Cr_2O_3 — у зелений, оксиду заліза (II) FeO — у брудно-зелений, оксиду міді (I) Cu_2O — у червоний. Внаслідок додавання золота утворюється рубінове скло, яке пропускає тільки червоні промені.

Із скляних волокон виготовляють тканини, які використовують для тепло- та електроізоляції, а також як кислототривкий матеріал.

Цемент. Під час прожарювання вапняку CaCO_3 і глини (алюмосилікатів $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) утворюється цемент. Його суміш з водою поступово твердішає, навіть під водою. Як в'язкий матеріал цемент використовують у будівництві наземних та підводних споруд. Суміш, яка складається з цементу та піску або щебеню, називають бетоном. Бетон із залізним каркасом всередині — це залізобетон.

Кераміка. Керамікою називають вироби з глини. Змішана з водою глина утворює пластичну масу, якій надають певної форми. Потім вироби висушують і випалюють у печах. Цегла, черепиця, глиняний посуд, каналізаційні труби, фаянс, фарфор — усе це керамічні вироби. Щоб вони не пропускали воду і не забруднювалися, їх вкривають поливою. Для цього в піч, де випалюють вироби, вміщують сіль — хлорид натрію NaCl , пара якого взаємодіє з оксидом кремнію (IV), що входить до складу виробу. Поверхня виробу вкривається гладеньким склоподібним шаром.

Фаянс виготовляють з чистих глин, а фарфорові вироби — з каоліну.

16. МЕТАЛИ

16.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Положення у періодичній системі. Із 110 відомих хімічних елементів 88 є металами. Елементи першої — третьої груп (крім водню та бору), а також елементи побічних підгруп четвертої — восьмої груп — метали.

У головній підгрупі четвертої групи більшість елементів (за винятком кремнію та вуглецю) теж є металами. У головній підгрупі п'ятої групи знаходяться два метали (сурма та вісмут), а у головній підгрупі шостої групи — один (полоній).

Будова речовини. Метали в твердому стані — кристалічні речовини з металічним типом зв'язку. У перехідних металах зв'язок між атомами частково є ковалентним (див. п. 6.7 та табл. 30).

Поширення в природі. У природі метали існують переважно у вигляді сполук — оксидів (Fe_3O_4 , Fe_2O_3), сульфідів (ZnS , PbS , FeS_2), сульфатів (CaSO_4 , BaSO_4), хлоридів (KCl , NaCl), карбонатів (CaCO_3 , FeCO_3 , ZnCO_3), фосфатів ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) і нітратів (NaNO_3 , KNO_3).

У вільному стані в земній корі трапляються лише метали, які в ряду стандартних електродних потенціалів знаходяться праворуч від водню — мідь, ртуть, срібло, золото, платина.

Фізичні властивості. Метали мають загальні властивості. Усі метали, крім ртуті та францію, за звичайної температури — це тверді речовини кристалічної будови. У кристалічному стані вони добре відбивають світло і тому непрозорі, мають характерний металічний блиск. Найкраще відбивають світло індій та срібло, тому їх використовують для виготовлення дзеркал у прожекторах і рефлекторах. Майже всі метали (за винятком золота та міді) мають білий або сірий колір з різними відтінками. У порошкоподібному стані більшість металів набувають чорного або темно-сірого кольору. Усі метали добре проводять електричний струм і теплоту. Найкращі провідники електричного струму та теплоти — срібло і мідь.

Метали — пластичні речовини. *Пластичність* — це здатність легко змінювати форму під дією зовнішніх сил і зберігати одержану форму після припинення цієї дії.

Найбільш пластичний метал — золото. З нього можна виготовляти дуже тонку фольгу і тягнути тонкі нитки. Характерні фізичні властивості металів пояснюються особливостями їх внутрішньої структури: наявністю електронного газу — вільних електронів.

Густина, температури плавлення, кипіння та твердість металів залежать від їх індивідуальних властивостей — маси атома, заряду ядра, міцності металічного зв'язку.

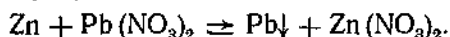
За густиною метали поділяють на легкі, густина яких не перевищує $5000 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ (літій, натрій, магній, алюміній тощо), і важкі з густиною понад $5000 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$ (цинк, залізо, мідь, ртуть тощо). За температурами плавлення розрізняють легкоплавкі та тугоплавкі метали. Найнижчу температуру плавлення має ртуть ($-38,87^\circ\text{C}$), найвищу — вольфрам (3410°C). За твердістю метали поділяють на тверді та м'які. Найтвердішими є хром і вольфрам, найм'якшими — натрій, калій та індій.

За іншими ознаками розрізняють такі метали: чорні (залізо, марганець, хром), кольорові (усі інші), рідкісні (літій, рубідій, цезій, берилій, молібден, вольфрам, цирконій, гафній, ванадій, ніобій, тан-

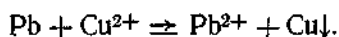
тал та ін.), рідкісноземельні (скандій, ітрій, лантан і лантаніди), розсіяні (галій, індій, талій і германій), лужні (літій, натрій, калій, рубідій, цезій, францій), лужноземельні (кальцій, стронцій, барій, радій), благородні (золото, срібло, платина, паладій, родій, іридій, рутеній та осмій), радіоактивні (технецій, прометій, полоній, францій, радій, актиній та актиноїди) тощо.

Хімічні властивості. Хімічні властивості металів визначаються здатністю їх атомів легко віддавати свої валентні електрони і перетворюватися на позитивні іони внаслідок низьких значень електронегативностей, які обумовлені невисокими енергіями іонізації атомів і невеликою (часто від'ємною) спорідненістю до електрона.

Метали мають різну відновну здатність. Так, цинк витісняє свинець з розчину нітрату свинцю:



Свинець не може витіснити цинк з розчину нітрату цинку за тих самих умов. Отже, цинк є сильнішим відновником, ніж свинець. Але свинець витісняє мідь з розчину її солі, значить, він є відновником, активнішим за мідь:



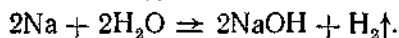
Витіснення одних металів з їх сполук іншими вивчив російський вчений М. Бекетов (1827—1911). Він розмістив метали у певній послідовності, яка зараз називається рядом стандартних електродних

Таблиця 45. Хімічні властивості металів

Реагент	Рівняння реакції	Продукт	Метали, що реагують
Кисень	$2\text{Mg} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{MgO}$ $3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4$ $2\text{Na} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2\text{O}_2 \uparrow$	Оксид або пероксид	Усі, крім золота, срібла та платинових металів
Сірка	$\text{Fe} + \text{S} \rightleftharpoons \text{FeS}$	Сульфід	Усі, крім золота та платини
Хлор	$2\text{Fe} + 3\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{FeCl}_3$ $2\text{Au} + 3\text{Cl}_2 \rightleftharpoons 2\text{AuCl}_3$	Хлорид	Усі
Азот	$6\text{Na} + \text{N}_2 \rightleftharpoons 2\text{Na}_3\text{N}$	Нітрид	Лужні, магній, лужноземельні
Фосфор	$3\text{Ca} + 2\text{P} \rightleftharpoons \text{Ca}_3\text{P}_2$ $3\text{Na} + \text{P} \rightleftharpoons \text{Na}_3\text{P}$	Фосфід	Майже всі
Вуглець	$4\text{Al} + 3\text{C} \rightleftharpoons \text{Al}_4\text{C}_3$ $3\text{Fe} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{C}$	Карбід	Те ж саме
Кремній	$2\text{Ca} + \text{Si} \rightleftharpoons \text{Ca}_2\text{Si}$	Силіцид	»
Водень	$2\text{Na} + \text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NaH}$	Гідрид	»
Вода	$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{NaOH} + \text{H}_2 \uparrow$	Гідроксид (луг)	Лужні, магній, лужноземельні

Речовина	Рівняння реакції	Продукт	Метали, що реагують
Кислоти — слабкі окисники: HCl, H ₂ SO ₄ розв., H ₂ S, H ₃ PO ₄ , HCOOH, CH ₃ COOH	$2Fe + 2H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2 \uparrow$ $Fe + 2CH_3COOH \rightleftharpoons Fe(CH_3COO)_2 + H_2 \uparrow$	Сіль і водень	Усі, що знаходяться в ряду електродних потенціалів перед воднем
Кислоти — сильні окисники: HNO ₃ конц	$Cu + 4HNO_3 \rightleftharpoons Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$	Сіль, оксид азоту (аміак) і вода	Усі, крім заліза, алюмінію, платинових металів, золота
HNO ₃ розв	$4Zn + 10HNO_3 \rightleftharpoons 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$	Те ж саме	Усі, крім золота та платинових металів
H ₂ SO ₄ конц	$Cu + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O$ $4Zn + 5H_2SO_4 \rightleftharpoons 4ZnSO_4 + H_2S + 4H_2O$	Сіль, діоксид сірки (сірка, сірководень) і вода	Усі, крім заліза, золота, платинових металів
Луги	$2Al + 2NaOH + 6H_2O \rightarrow 2NaAl(OH)_4 + 3H_2$	Сіль, водень	Амфотерні
Солі	$Cu + Hg(NO_3)_2 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + Hg$ $Hg + Cu(NO_3)_2$	Метал і сіль	Усі, що знаходяться в ряду електродних потенціалів перед металом солі
Оксиди металів	$Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe$ $TiO_2 + 2Mg \rightarrow 2MgO + Ti$ $TiO_2 + 4Na \rightarrow 2Na_2O + Ti$	Метал і оксид	Активні метали (магній, алюміній, натрій)
Аміак	$2Na + 2NH_3 \rightarrow 2NaNH_2 + H_2$	Амід (нітрид) і водень	Лужні, магній, лужноземельні, алюміній
Спирти	$2Na + 2C_2H_5OH \rightleftharpoons 2C_2H_5ONa + H_2$	Алкоголят і водень	Лужні, лужноземельні

потенціалів металів (п. 7.3). Метали (крім лужних і лужноземельних) витісняють наступні у ряду з водних розчинів їх солей. Лужні та лужноземельні метали, занурені в розчин солей інших металів, реагують з водою (п. 7.3). Метали, які розташовані в ряду перед воднем, витісняють його з розчинів кислот, а ті, що знаходяться в ряду перед алюмінієм, витісняють його з води за звичайної температури:



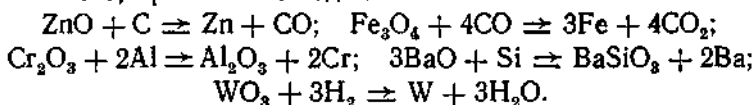
Чим легше атоми металу віддають свої валентні електрони під час хімічних реакцій, тим сильнішим відновником є метал.

Метали взаємодіють з неметалами, водою, кислотами, лугами, солями, оксидами, аміаком, спиртами.

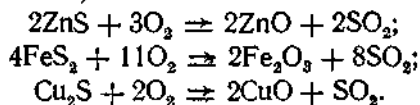
З металами вони утворюють механічні суміші — сплави. У таблиці 45 узагальнено відомості щодо цих взаємодій, які детально розглянуто в розділах, де наведено властивості елементів та їх сполук.

Одержання. Метали добувають з їх сполук на металургійних заводах. Спочатку їх відновлюють, а потім відокремлюють від інших речовин. Усі промислові способи одержання металів засновані на окисно-відновних реакціях.

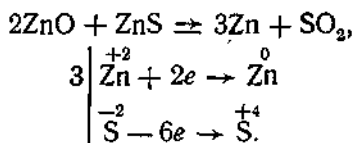
Пірометалургійні способи полягають у відновленні металів з оксидів за високих температур за допомогою вуглецю, оксиду вуглецю (II), алюмінію, кремнію або водню:



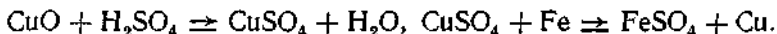
Якщо метал одержують з сульфідів, ці сполуки спочатку перетворюють на оксиди (випалювання):



Як відновник у реакціях використовують сульфід того ж металу (економія окисників і відновників):



Гідрометалургійні способи засновані на реакціях переведення сполук металів у розчин і відновлення з них металів без застосування високих температур за допомогою електролізу або інших металів:



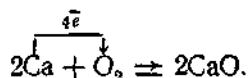
Гідрометалургійними способами одержують золото, срібло, цинк, уран тощо.

Електротермічні способи засновані на реакціях відновлення металів електролізом розплавів їх солей, оксидів або гідроксидів. Цими способами одержують лужні та лужноземельні метали, алюміній тощо.

16.2. КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ

Під дією факторів навколишнього середовища метали окислюються, утворюючи хімічні сполуки (оксиди, гідроксиди, солі) — зазнають корозії.

Корозія — це руйнування металів внаслідок їх взаємодії з навколишнім середовищем. Розрізняють хімічну та електрохімічну корозії. *Хімічна корозія* — це руйнування металу внаслідок взаємодії з середовищем, яке не проводить електричний струм. Прикладами хімічної корозії є швидке окислення на повітрі натрію або кальцію, взаємодія металів з сірководнем, галогенами, оксидом сірки (IV) та іншими газами, що містяться в атмосфері, а також з рідинами, які не проводять електричний струм (нафтою, бензином, толуолом та ін.). Під час хімічної корозії електрони від атома металу переходять безпосередньо до окисника:



Електрохімічна корозія — це руйнування металу, що знаходиться в контакті з іншим металом і електролітом або водою.

На поверхні будь-якого металу на повітрі конденсується вода, в якій розчинено атмосферні гази, тобто утворюється розчин електроліту. Якщо метал містить домішки або стикається з іншим металом, виникає гальванічна пара і починається електрохімічна корозія. Чисті метали не зазнають електрохімічної корозії.

Корозія завдає великих збитків народному господарству. За рік приблизно 20 % обсягу світового щорічного виробництва сталі руйнується в результаті корозії.

Методи захисту металів від корозії дуже різноманітні. Їх можна поділити на три групи.

1. Захист поверхні металу від впливу факторів навколишнього середовища за допомогою покриттів — металічних (нікелю, цинку, хрому, алюмінію, золота, срібла) або неметалічних (лаків, фарб, смол, гуми, емалей), плівки оксиду — оксидування, плівки солей — фосфатування.

2. Обробка корозійного середовища. З середовища, де знаходяться метали, видаляють речовини, які викликають корозію, або додають такі, що уповільнюють корозію — інгібітори.

3. Електрохімічні методи — катодний і протекторний захисти. Їх використовують у середовищах, які добре проводять електричний струм. Для забезпечення катодного захисту поверхонь (труб, парових котлів, корпусів кораблів) виріб підключають до катода (анодом є лист заліза). За певної сили струму окисник відновлюється на катоді, анод окислюється, що забезпечує стійкість виробу до корозії.

Для забезпечення протекторного захисту до виробу приєднують лист активного металу (протектору), наприклад лист цинку до залізного корпусу корабля. Морська вода добре проводить електричний струм, залізо є катодом, а цинк — анодом. Окисник середовища відновлюється на залізі, що запобігає його руйнуванню, а цинк окислюється і переходить у розчин.

Зараз розробляються нові методи захисту металів від корозії, а також створюються речовини-замінники металів — пластмаси, кислототривкі цементи тощо.

16.3. МЕТАЛИ ТА СПЛАВИ В ТЕХНІЦІ

У розплавлених металах можуть розчинятися інші метали, складні речовини та неметали. Під час охолодження таких розчинів утворюються сплави. Металічні сплави мають високу теплову та електричну провідність. Сплав має властивості, відмінні від властивостей речовин, що входять до його складу. Наприклад, сплав, що складається з 99 % міді та 1 % берилію, твердіший за мідь у сім разів, з 50,1 % вісмуту, 24,9 свинцю, 14,2 олова і 10,8 % кадмію має температуру плавлення 65,5 °С, хоча $T_{пл}$ вісмуту становить 271,3 °С, олова — 231, кадмію — 320,9, свинцю — 327,4 °С. Відомо, що цинк, мідь і алюміній за звичайних умов не взаємодіють з водою. Сплав, який містить 50 % міді, 45 алюмінію та 5 % цинку, за таких умов вступає в реакцію з водою з виділенням водню.

Сплави бувають тверді та м'які, туго- та легкоплавкі, стійкі до дії кислот і лугів.

Сплави, як і метали, у твердому стані мають кристалічну будову, яка обумовлює їх властивості. Під час кристалізації деяких сплавів утворюються хімічні сполуки. Кристали інших сплавів складаються з атомів вихідних металів, які хімічно не зв'язані один з одним. Такі сплави називаються твердими розчинами.

Великий вклад у розвиток досліджень металічних сплавів зробив академік М. Курнаков (1860—1941).

У світі для потреб техніки виробляється 75 металів і близько 1500 різних сплавів, які мають високі твердість, жаростійкість, а також корозійну стійкість у середовищах з великою реакційною здатністю за високих температур. Цих властивостей надають сплавам домішки перехідних металів.

17. ЛУЖНІ МЕТАЛИ

17.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Положення в періодичній системі. Лужні метали — це форма існування у вільному стані таких елементів, як літій Li, натрій Na, калій K, рубідій Rb, цезій Cs, францій Fr, що складають головну підгрупу першої групи періодичної системи, або I A групу. Лужними вони називаються тому, що їх гідроксиди є сильними лугами (див. табл. 17).

Будова атома. Електронні конфігурації цих елементів свідчать, що будова їх зовнішнього енергетичного рівня однакова, це — s' -елементи. Вони мають найменші значення електронегативності між усіма хімічними елементами. В складних хімічних сполуках виявляють один ступінь окислення $+1$ і з іншими елементами зв'язані іонним зв'язком.

Властивості. У ряду стандартних електродних потенціалів лужні метали розташовані ліворуч і мають найменші з усіх металів значення. Це зумовлює такі властивості лужних металів:

а) їх атоми є сильними відновниками, а позитивні іони — дуже слабкими окисниками;

б) вони — найактивніші метали, що витісняють водень не тільки з кислот — слабких окисників, а й з води;

в) ці метали не можна одержати електролізом водних розчинів їх солей;

г) вони не витісняють інші метали з водних розчинів їх солей.

Остання властивість пояснюється тим, що під час занурення лужних металів у розчин будь-якої солі вони реагують з водою з утворенням гідроксиду лужного металу і кінцевого продукту — гідроксиду металу солі.

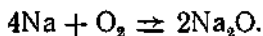
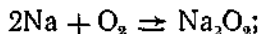
17.2. НАТРІЙ І КАЛІЙ

Поширення в природі. Натрій та калій дуже поширені в природі, але трапляються лише у вигляді сполук. Вони входять до складу різних мінералів і гірських порід. Важливою сполукою є хлорид натрію (кухонна сіль) NaCl , який міститься у воді озер, морів і океанів. У вигляді кам'яної солі він утворює під землею шари товщиною до 100 м. Інша важлива природна сполука натрію — глауберова сіль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

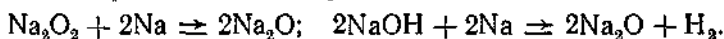
Калій входить до складу сильвініту KCl , карналіту $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, міститься майже в усіх рослинах.

Фізичні властивості. Натрій та калій — м'які сріблясті метали, які легко ріжуться ножом (їх густина і температури плавлення наведені в табл. 17). Як типові метали, вони мають високі значення електро- та теплопровідності. Натрій і калій, а також їх сполуки забарвлюють полум'я у характерний колір: натрій — у жовтий, калій — у фіолетовий. Ці властивості використовують для розпізнавання їх сполук.

Хімічні властивості. Взаємодія з неметалами. Під час горіння натрію та калію в кисні утворюються пероксиди Na_2O_2 , KO_2 (K_2O_2) і як домішки — оксиди Na_2O , K_2O :

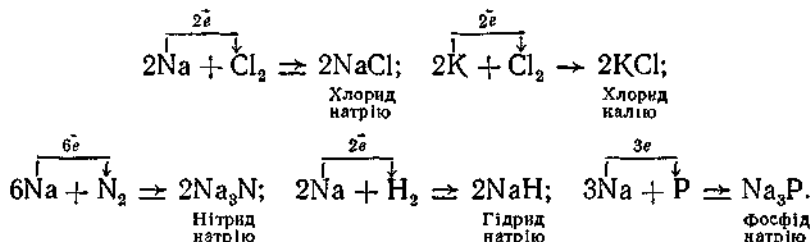


У чистому вигляді оксиди натрію та калію одержують нагріванням металу з його пероксидом або гідроксидом:

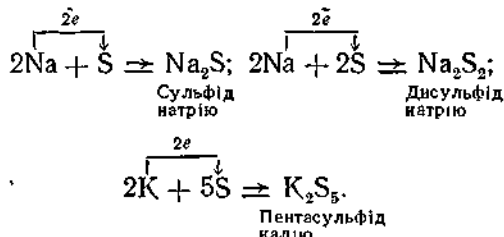


Під час повільного окислення калію та натрію або горіння в умовах недостачі кисню утворюються оксиди. На повітрі ці метали швидко темніють і вкриваються шаром оксидів.

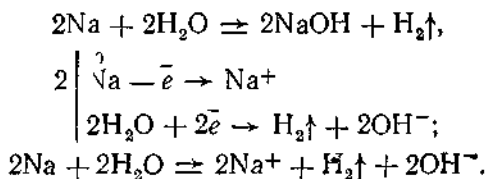
Внаслідок взаємодії натрію з іншими неметалами утворюються солі — тверді кристалічні іонні сполуки:



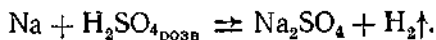
У результаті взаємодії натрію та калію з сіркою утворюються сульфіди складу M_2S_n , де $1 \leq n \leq 6$:



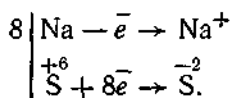
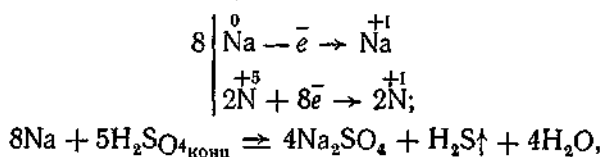
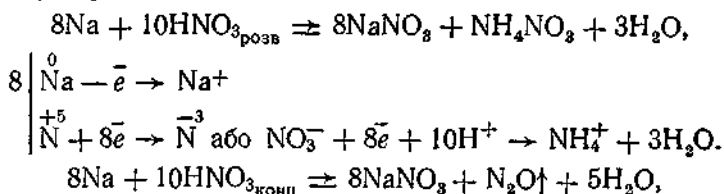
Взаємодія з водою. Натрій та калій вступають у реакції з водою за звичайних умов з утворенням гідроксидів і водню. Калій навіть займається, коли на нього потрапляє волога. Його гасять кухонною сіллю NaCl або содою Na_2CO_3 . Тому ці метали зберігають у гасі.



Взаємодія з кислотами. Натрій та калій енергійно взаємодіють з кислотами — слабкими окисниками HCl , HBr , HI , H_2SO_4 , H_2S тощо, з утворенням водню і відповідної солі:

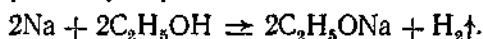


Під час реакції з кислотами — сильними окисниками водень не утворюється. Натрій та калій відновлюють азот в азотній кислоті та сірку в сірчаній концентрованій до нижчих ступенів окиснення. Паралельно відбуваються кілька реакцій, зокрема взаємодія металів з водою з утворенням водню:



Ці реакції супроводжуються вибухом.

Взаємодія з спиртами. Натрій та калій вступають у реакції із спиртами, утворюючи алкоголяти:

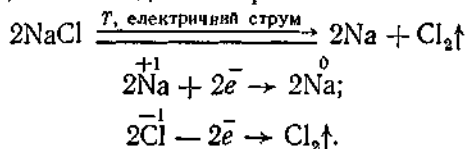


Взаємодія з оксидами металів. Натрій як сильний відновник витісняє малоактивні метали з їх оксидів за високих температур:



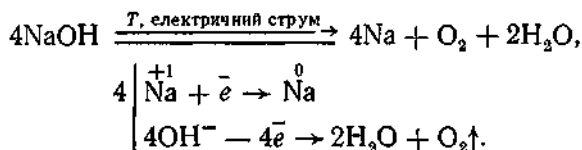
Ця реакція використовується в техніці для одержання металів методом натрієтермії (різновид металотермії).

Одержання. У промисловості натрій одержують електролізом розплавів його солей, наприклад хлориду натрію NaCl. У розплаві ця сполука дисоціює на іони: $\text{NaCl} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{Cl}^-$. Під час пропускання постійного електричного струму через розплав на катоді виділяється натрій, а на аноді — хлор:



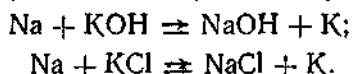
Хлорид натрію плавиться за температури 800,8 °С. Для зниження температури плавлення до нього додають інші солі — KCl, NaCl, NaF ($T_{\text{пл}}$ суміші 610—650 °С).

Натрій можна одержати також електролізом розплавів його гідроксидів. При цьому на катоді виділяється натрій, а на аноді — кисень:



Внаслідок електролізу гідроксидів утворюється більш чистий натрій, ніж у результаті електролізу хлориду, але цей спосіб дорожчий, тому що вимагає попереднього добування вихідного продукту — гідроксиду натрію.

Для одержання калію в промисловості через труднощі у створенні безпечних умов перебігу процесу замість електролізу розплаву KCl або KOH використовують обмінні реакції в розплавах:

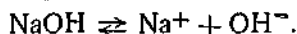


17.3. ГІДРОКСИДИ НАТРІЮ ТА КАЛІЮ

Будова речовини. Гідроксиди натрію та калію NaOH та KOH — кристалічні речовини іонної будови. У вузлах їх кристалічних ґраток знаходяться іони натрію або калію (Na^+ , K^+) і гідроксид-іони (OH^-).

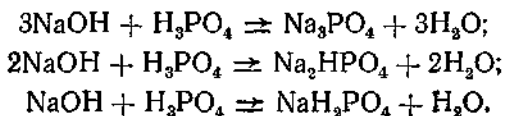
Фізичні властивості. Гідроксиди натрію і калію — тверді кристалічні тугоплавкі речовини білого кольору, які легко поглинають вологу (особливо NaOH). Вони добре розчиняються у воді з виділенням великої кількості теплоти.

Хімічні властивості. Гідроксиди натрію та калію роз'їдають тканини, шкіру, папір та інші органічні речовини, тому вони називаються їдкими лугами. Гідроксид натрію має назву каустична сода. У водних розчинах ці гідроксиди повністю дисоціюють:

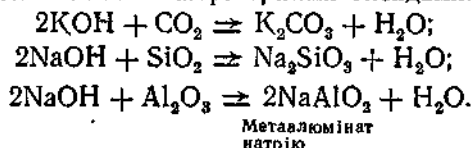


Під дією гідроксидів натрію та калію лакмус забарвлюється у синій колір, а фенолфталеїн — у малиновий.

Взаємодія з кислотами. Гідроксиди натрію та калію вступають у реакцію нейтралізації з кислотами, утворюючи середні або кислі солі:



Взаємодія з оксидами. Гідроксиди натрію та калію взаємодіють з кислотними та амфотерними оксидами:



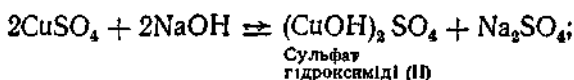
Метаалюмінат
натрію

Луги поглинають вуглекислий газ повітря, тому їх треба зберігати в добре закритих посудинах.

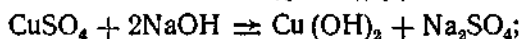
Взаємодія з оксидом кремнію (IV) або оксидом алюмінію відбувається під час сплавлення.

Шляхом сплавлення з лугами нерозчинні у воді оксиди перетворюються на розчинні у воді солі, наприклад, силікати та алюмінати.

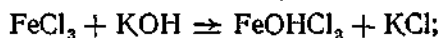
Взаємодія з солями. Гідроксиди натрію та калію вступають в реакції обміну з солями, утворюючи основні солі або нерозчинні у воді основи:



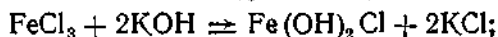
Сульфат
гідроксаміди (II)



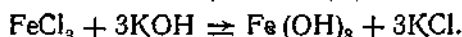
Гідроксид
міді (II)



Хлорид
гідроксиааліза (III)

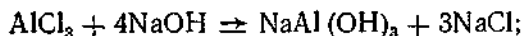


Хлорид дігідроксоааліза (III)



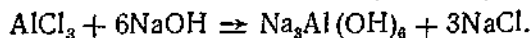
Гідроксид
заліза (III)

Під дією надлишку лугу на сіль алюмінію або іншого металу, гідроксид якого має амфотерні властивості, утворюються дві солі:



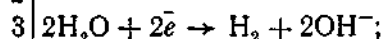
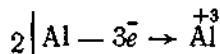
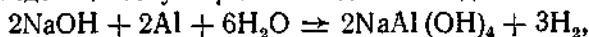
Тетрагідрокси-
алюмінат натрію

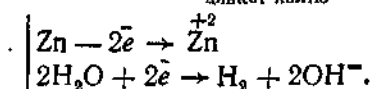
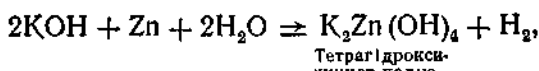
Хлорид
натрію



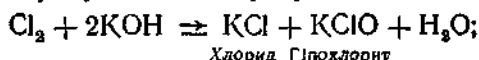
Гексагідрокси-
алюмінат натрію

Взаємодія з металами. У гідроксиді калію або натрію розчиняються метали, гідроксиди яких виявляють амфотерні властивості. Внаслідок цього утворюються солі та водень:

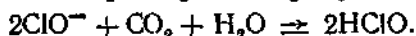
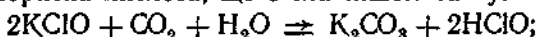




Взаємодія з галогенами. Під дією хлору на гідроксид калію чи натрію на холоді утворюється «жавелева вода» — суміш двох солей — хлориду та гіпохлориту:



Жавелева вода має відбілювальні властивості. Якщо її налити на тканину, через деякий час під дією вуглекислого газу повітря виділиться гіпохлоритна кислота, що є слабкішою за вугільну:

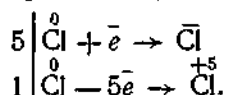


Ця кислота розкладається з виділенням атомарного кисню, який і зумовлює відбілювальні властивості:



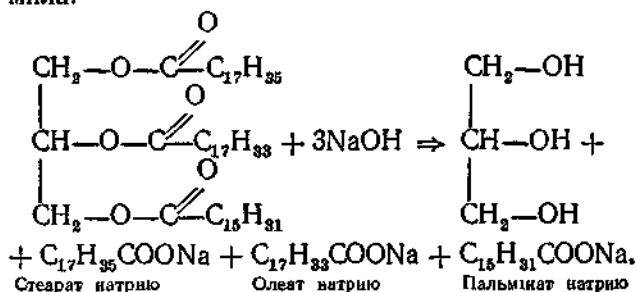
Таким чином, «жавелева вода» є консервантом хлору. Раніше її широко використовували для прання білизни.

Під дією хлору на гарячий розчин гідроксиду калію утворюється бертолетова сіль — хлорат калію KClO_3 :

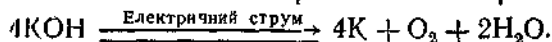


Такі ж реакції відбуваються з бромом та йодом.

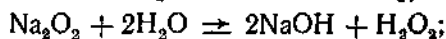
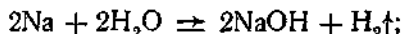
Взаємодія з жирами. Під дією лугів на рослинні олії або тваринні жири утворюються розчинні солі вищих карбонових кислот — стеаринової, пальмітинової тощо. Ці солі є основною складовою частиною мила:



... Під час нагрівання гідроксиди натрію та калію розкладаються. Їх можна розкласти електролізом розплаву:

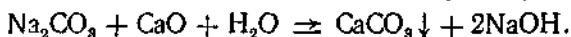


Одержання. В лабораторії гідроксиди натрію та калію одержують дією води на метали, їх пероксиди або оксиди:



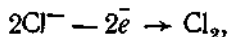
У промисловості їх одержують хімічними або електрохімічними методами

Вапняний метод. Водний розчин карбонату натрію Na_2CO_3 нагрівають з вапном CaO , постійно перемішуючи:

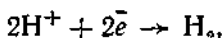


Електрохімічний метод. Цей метод полягає в електролізі водних розчинів хлоридів калію та натрію.

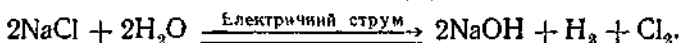
Внаслідок електролізу на аноді виділяється хлор:



на катоді — водень:



а іони Na^+ , K^+ , OH^- залишаються у розчині:



Для того щоб хлор, який утворився, не взаємодіяв з гідроксидом натрію, анодний та катодний простори розділяють перегородкою з азбесту — діафрагмою. У катодному просторі електролізера міститься розчин гідроксиду натрію і невикористаного хлориду натрію. Їх розчинність у воді різна. Цією властивістю користуються для їх розділення. Під час упарювання розчину хлорид натрію кристалізується, а гідроксид залишається у розчині. Кристали хлориду натрію, що випали, повертають у виробництво. Розчин гідроксиду натрію застосовують у промисловості або упарюють, щоб утворився твердий гідроксид натрію. Таким чином, під час електролізу дешевої природної сировини — кухонної солі одержують три важливі для народного господарства сполуки: луг, хлор і водень.

17.4. ЗАСТОСУВАННЯ НАТРІЮ, КАЛІЮ ТА ЇХ СОЛЕЙ

Натрій та калій використовують як теплоносії в ядерних реакторах, домішки до сплавів, відновники під час одержання рідкісних металів і в органічному синтезі. Натрій дешевший за калій, тому його застосовують частіше (табл. 46).

Таблиця 46. Сполуки натрію та калію

Формула	Назва	Застосування
NaCl	Хлорид натрію, кухонна сіль	Харчова промисловість, медицина, хімічна промисловість (одержання натрію, хлору)
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	Сульфат натрію гексагідрат, глауберова сіль	Хімічна промисловість, медицина
Na ₂ CO ₃	Карбонат натрію, сода безводна, кальцінована	Виробництво скла, мила, фарб, паперу, пом'якшення води в парових котлах, хімічна промисловість (одержання сполук натрію), в побуті
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	Кристалічна сода	Харчова промисловість, медицина
NaHCO ₃	Гідрокарбонат натрію, бікарбонат натрію, сода двовуглекисла, очищена, питна	Харчова промисловість, медицина
NaOH	Гідроксид натрію, їдкий натр, каустична сода	Очищення нафтопродуктів, виробництво мила, штучного волокна, паперу, текстилю
KOH	Гідроксид калію, їдкий калі	Виробництво рідкого мила, бертолетової солі, очищення повітря (поглинання H ₂ O, H ₂ S, CO ₂)
K ₂ CO ₃	Карбонат калію, поташ	Виробництво скла, рідкого мила, поглинач парів H ₂ O, H ₂ S, сільське господарство (мінеральне добриво)
NaNO ₃	Нітрат натрію, натрієва або чилійська селітра	Харчова промисловість, сільське господарство (мінеральне добриво, компонент охолоджувальних сумішей)
KCl	Хлорид калію	Виробництво KOH, KClO ₃ , сільське господарство (мінеральне добриво)
KNO ₃	Нітрат калію, калійна селітра	Харчова промисловість, сільське господарство (мінеральне добриво), виробництво пороху, скла
K ₂ SO ₄	Сульфат калію	Те ж саме

18. ГОЛОВНА ПІДГРУПА ДРУГОЇ ГРУПИ

18.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Положення у періодичній системі. Елементи берилій Be, магній Mg, кальцій Ca, стронцій Sr, барій Ba, радій Ra входять до головної підгрупи другої групи періодичної системи, або II A групи. Прості речовини кальцій, стронцій, барій, радій називаються лужно-земельними металами, оскільки їх гідроксиди мають лужні властивості, а їх тугоплавкі оксиди раніше називали землями. Іноді лужноземельними помилково називають усі елементи головної підгрупи другої групи.

Будова атомів. На *s*-підрівні зовнішнього енергетичного рівня атоми елементів мають по два електрони. Це *s*²-елементи. У хімічних сполуках вони виявляють ступінь окислення +2.

Властивості. За фізичними властивостями метали головної підгрупи близькі до лужних. У вільному стані — це сріблясто-білі речовини з металічним блиском, твердіші за лужні метали, з більшими густинами, температурами плавлення та кипіння. За густиною всі вони, за винятком радію, належать до легких металів (табл. 47).

Таблиця 47. Характеристика елементів головної підгрупи другої групи

Елемент	Хімічний знак	Порядковий номер	Відносна атомна маса	Електронна конфігурація	Температура плавлення, °С	Густина, г/см ³	Електро-негативність	Стандартний потенціал
Берилій	Be	4	9,013	[He] 2s ²	1278	1850	1,5	-1,97
Магній	Mg	12	24,320	[Ne] 3s ²	650	1740	1,2	-2,37
Кальцій	Ca	20	40,080	[Ar] 4s ²	850	1550	1,0	-2,79
Стронцій	Sr	38	87,630	[Kr] 5s ²	770	2600	1,0	-2,89
Барій	Ba	56	137,360	[Xe] 6s ²	725	3510	0,9	-2,91
Радій	Ra	88	226,050	[Rn] 7s ²	700	5000	0,7	-2,92

За хімічними властивостями елементи II А групи теж близькі до елементів I А групи. Це пояснюється однаковою електронною будовою позитивних іонів елементів I А і II А груп одного періоду, яка є такою ж, як у попереднього інертного елемента.

Подібно до лужних металів, вони досить швидко окислюються на повітрі (крім берилію) і можуть витіснити водень з води та кислот — слабких окисників.

Їх гідроксиди, за винятком Be(OH)₂ і Mg(OH)₂, — луги. У складних сполуках іони цих металів (крім Be²⁺ і частково Mg²⁺) зв'язані з іншими елементами іонним зв'язком.

У кожного елемента головної підгрупи другої групи металічні властивості виражені слабкіше, ніж у попереднього в його ряду лужного металу (порівняйте значення електронегативностей і стандартних електродних потенціалів пар Li — Be, Na — Mg, K — Ca, Rb — Sr, Cs — Ba, Fr — Ra). Це пояснюється збільшенням числа електронів на зовнішньому енергетичному рівні їх атомів і значень позитивного заряду їх іонів. Внаслідок цього в сполуках берилію зв'язок між елементами має частково ковалентний характер. Оксид і гідроксид берилію — амфотерні.

Металічні властивості елементів головної підгрупи другої групи, як і лужних металів, посилюються зі зростанням порядкового номера. Так, у сполуках магнію на відміну від сполук берилію елементи зв'язані іонним зв'язком з дуже невеликою часткою ковалентного. Гідроксид магнію не є амфотерним, як гідроксид берилію, і не належить

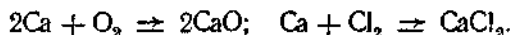
до лугів, як гідроксиди кальцію, стронцію та барію. Магній не є лужноземельним металом. Він взаємодіє з водою дуже повільно, тому що його поверхня вкривається плівкою погано розчинного у воді гідроксиду.

18.2. КАЛЬЦІЙ

Поширення у природі. Кальцій — найбільш поширений елемент другої групи. За вмістом у земній корі він посідає п'яте місце (після кисню, кремнію, алюмінію та заліза). У природі кальцій трапляється лише у вигляді сполук — кальциту CaCO_3 , доломіту $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ тощо. Кальцит — один з найпоширеніших мінералів. Вапняк, крейда, мрамур, прозорий ісландський шпат складаються з кальциту. Сполуки кальцію є в рослинних та тваринних організмах. Мінеральна речовина кісток містить близько 80 % фосфату кальцію.

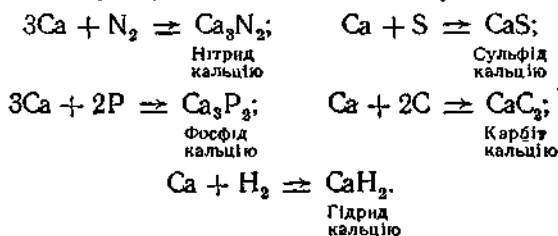
Фізичні властивості. Кальцій — досить твердий, ковкий метал сріблясто-білого кольору. Він належить до легких, досить легкоплавких металів (див. табл. 47).

Хімічні властивості. Взаємодія з неметалами. За звичайних умов кальцій легко вступає в реакцію з киснем повітря, галогенами:

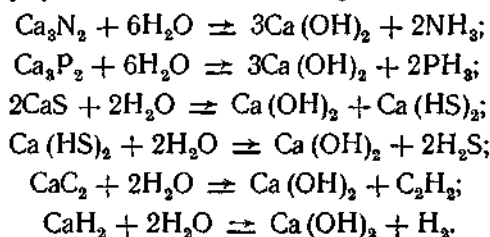


Тому його зберігають у гасі.

Під час нагрівання кальцій реагує з азотом, сіркою, фосфором, вуглецем і воднем, утворюючи солі — іонні кристалічні сполуки:



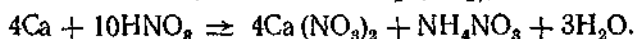
Одержані солі зазнають гідролізу, утворюючи гідроксид кальцію та водневу сполуку відповідного неметалу:



Взаємодія з водою. Кальцій реагує з водою за звичайних температур, але повільніше, ніж калій та натрій:



Взаємодія з кислотами. Кальцій активно реагує з кислотами:

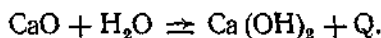


Порівняння кальцію та натрію свідчить, що хімічні властивості лужних і лужноземельних металів подібні.

Одержання. У промисловості кальцій одержують електролізом розплаву суміші хлориду та фториду кальцію CaCl_2 і CaF_2 .

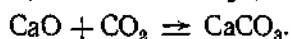
18.3. СПОЛУКИ КАЛЬЦІЮ

Оксид кальцію. Оксид кальцію — біла тугоплавка речовина ($T_{\text{пл}} = 2580^\circ\text{C}$). Він сполучається з водою з виділенням великої кількості теплоти:



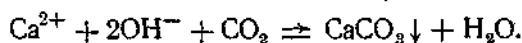
Оксид кальцію називається паленим, або негашеним вапном, гідроксид кальцію — гашеним вапном, реакція взаємодії оксиду кальцію з водою — гашенням вапна.

Як усі основні оксиди, цей оксид взаємодіє з кислотами та кислотними оксидами:



Гідроксид кальцію. Гідроксид кальцію малорозчинний у воді. Його водний розчин (вапняна вода) має лужні властивості. Біла суспензія часток гідроксиду кальцію у воді називається вапняним молоком.

Під час пропускання оксиду вуглецю (IV) через вапняну воду прозорий розчин мутніє, тому що утворюється нерозчинний у воді карбонат кальцію CaCO_3 :



Це — якісна реакція на іони кальцію.

У разі тривалого пропускання оксиду вуглецю (IV) каламуть зникає, тому що карбонат кальцію перетворюється на розчинний у воді гідрокарбонат кальцію:



Під час нагрівання розчин гідрокарбонату кальцію мутніє, оскільки утворюється нерозчинний карбонат кальцію і виділяється оксид вуглецю (IV):



Утворення та розклад гідрокарбонату кальцію — оборотна реакція.

Під час пропускання хлору через вапняну воду утворюється суміш солей хлориду кальцію CaCl_2 і гіпохлориту кальцію $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ — так

Таблиця 48. Сполуки кальцію

формула	Назва	Застосування
Ca CaCO ₃	Кальцій Карбонат кальцію, вапняк	Складова частина сплавів Виробництво будівельних матеріалів (гашеного і негашеного вапна, цементу), чавуну, сталі, скла, сільське господарство (зниження кислотності ґрунту)
CaCO ₃	Крейда	Виробництво гуми, фарб, зубного порошку
CaCO ₃ CaO	Ісландський шпат Оксид кальцію, негашене вапно	Виготовлення оптичних приладів Будівництво
Ca(OH) ₂	Гідроксид кальцію, гашене вапно	Сільське господарство (боротьба зі шкідниками та хворобами рослин)
CaOCl ₂	Хлорне вапно, білий-не вапно	Дезинфекційний і дегазуючий засіб
CaSO ₄ ·2H ₂ O 2CaSO ₄ ·H ₂ O	Гіпс Напівводний гіпс, алебастр	Виробництво алебастру Будівництво (штукатурка), виготовлення художніх виробів, медицина (гіпсові пов'язки)

зване «хлорне вапно»; яке часто записують як змішану сіль CaOCl_2 , або $\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$:



Властивості хлорного вапна описано в п. 13.3.

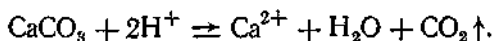
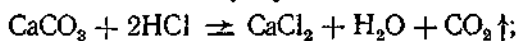
Солі кальцію. З солей кальцію найбільше застосовуються карбонат кальцію CaCO_3 і сульфат кальцію CaSO_4 (табл. 48).

Під час нагрівання до температури, що перевищує 850 °С, карбонат кальцію розкладається:



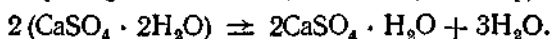
Ця реакція оборотна. Під час нагрівання вона відбувається за наведеним рівнянням, а за звичайної температури — в зворотному напрямку. За цією реакцією під час випалювання вапняку CaCO_3 у промисловості одержують оксид кальцію.

Карбонат кальцію взаємодіє з хлороводною кислотою з утворенням хлориду кальцію та оксиду вуглецю (IV):



Цією реакцією в лабораторії користуються для одержання оксиду вуглецю (IV).

Сульфат кальцію трапляється у природі у вигляді мінералу гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Внаслідок нагрівання до температури 100°C він втрачає $3/4$ кристалізаційної води і перетворюється на порошокподібну речовину $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — напівводний гіпс (алебастр):



Під час змішування з водою алебастр знову перетворюється на тверду масу — гіпс:



18.4. ТВЕРДІСТЬ ВОДИ

Природні води містять хлориди, сульфати, гідрокарбонати кальцію, магнію та інші домішки.

Визначення. *Вода, що містить іони Mg^{2+} і Ca^{2+} , називається твердою.* Вода, в якій немає іонів Mg^{2+} і Ca^{2+} або їх зовсім мало, називається м'якою.

Тверда вода непридатна для застосування у техніці та побуті. Внаслідок використання твердої води у парових котлах їх стінки вкриваються шаром накипу, що містить карбонати кальцію та магнію, а також інші солі. Накип уповільнює нагрівання води, призводить до збільшення витрат палива, прискорює зношування стінок котла. У твердій воді мило погано мидиться, не дає піни, тому що солі магнію та кальцію утворюють з милом нерозчинні сполуки, погано розварюються м'ясо, овочі, крупи, заварюється чай.

Типи твердості води. Розрізняють тимчасову (карбонатну), постійну, кальцієву, магнієву і загальну твердість води.

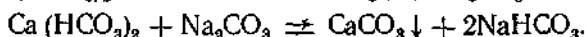
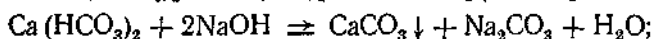
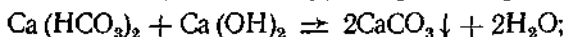
Твердість води, обумовлену наявністю гідрокарбонатів магнію та кальцію, називають тимчасовою, наявністю сульфатів і хлоридів кальцію та магнію — постійною.

Кальцієва твердість води обумовлена наявністю у воді солей кальцію, а магнієва — солей магнію.

Сумарну кальцієву та магнієву твердість води називають загальною.

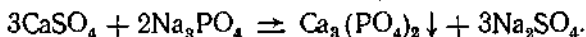
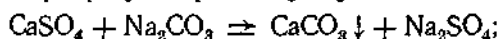
Методи усунення твердості. Для пом'якшення води використовують дистиляцію, а також хімічні методи, які забезпечують виведення іонів кальцію та магнію з води у вигляді нерозчинних солей.

Тимчасову твердість усувають кип'ятінням, додаванням вапняної води $\text{Ca}(\text{OH})_2$, гідроксиду натрію NaOH або соди Na_2CO_3 :

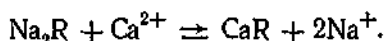


Під час цих реакцій іони кальцію виводяться з розчину у вигляді нерозчинного карбонату CaCO_3 .

Постійну твердість води усувають не кип'ятінням, а додаванням соди Na_2CO_3 або фосфату натрію Na_3PO_4 :



У промисловості для пом'якшення води використовують катіонний обмін. Катіоніти — це тверді речовини, нерозчинні у воді, до складу яких входять рухливі катіони (наприклад Na_2R), що можуть обмінюватися на катіони зовнішнього середовища (наприклад Ca^{2+} або Mg^{2+}). Під час пропускання води через колонку з катіонітом іони Ca^{2+} і Mg^{2+} затримуються в ньому, а іони натрію переходять з катіоніту у воду:



19. ГОЛОВНА ПІДГРУПА ТРЕТЬОЇ ГРУПИ

19.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Положення у періодичній системі. Елементи бор В, алюміній Al, галій Ga, індій In, талій Tl входять до головної підгрупи третьої групи.

Будова атомів. Електронна конфігурація зовнішнього енергетичного рівня атома елементів — ns^2np^1 , це p^1 -елементи. У складних сполуках вони виявляють ступінь окислення +3 (бор також —3, талій +1)

Властивості. У підгрупі зі збільшенням радіуса атома металічні властивості посилюються: бор — неметал, алюміній — метал, але не типовий (його оксид і гідроксид — амфотерні), талій — типовий метал, близький за властивостями до лужних. Формула оксидів цих елементів — E_2O_3 , гідроксидів — $\text{E}(\text{OH})_3$.

19.2. АЛЮМІНІЙ

Будова атома. Електронна конфігурація атома — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, тобто це — p^1 -елемент. На зовнішньому енергетичному рівні він має три електрони, які досить легко відриваються, і тоді з атома утворюється іон Al^{3+} з електронною конфігурацією попереднього інертного елемента неону Ne. У складних сполуках алюміній виявляє ступінь окислення +3.

Поширення в природі. Алюміній є поширеним елементом. Його масова частка у земній корі становить 7,45 %. Алюміній трапляється в природі лише в складі хімічних сполук. Відомо 250 мінералів, які містять алюміній. Наведемо назви та формули деяких з них.

Алюмосилікати:

польовий шпат — $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$

слюда — $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Біла глина, або каолін — $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$.

Корунд — Al_2O_3 .

Боксит — $Al_2O_3 \cdot nH_2O$ (домішки — оксиди заліза, марганцю, кремнію).

Нефелін — $(Na, K)_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

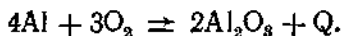
З бокситів і нефеліну добувають оксид алюмінію Al_2O_3 , який є сировиною для одержання алюмінію.

Фізичні властивості. Алюміній — сріблясто-білий метал, досить твердий. Його густина становить 2700 кг/м^3 , температура плавлення $660,1^\circ\text{C}$. Він добре кується та витягується у дріт, добре проводить тепло та електричний струм.

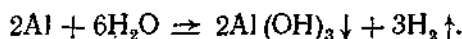
Хімічні властивості. У вільному стані — це типовий, досить активний метал, однак менш активний, ніж лужні та лужноземельні метали. Проте в його сполуках (подібно до сполук берилію) не можна розмежувати іонний та ковалентний характер хімічного зв'язку. У ряду елементів $Na - Mg - Al$ із зростанням заряду іонів зменшується іонний характер зв'язків, послаблюються основні властивості та знижується розчинність гідроксидів. Так, гідроксид натрію $NaOH$ — луг, гідроксид магнію — $Mg(OH)_2$ — основа, малодисоційована і малорозчинна у воді, гідроксид алюмінію $Al(OH)_3$ — амфотерний гідроксид, нерозчинний у воді, практично не дисоційований.

У ряду стандартних електродних потенціалів металів алюміній знаходиться між магнієм і марганцем, ліворуч від водню. Отже, він, як лужні та лужноземельні метали, витісняє водень з кислот слабких окисників (HCl , HI , $H_2SO_{4\text{розв}}$). Алюміній не можна одержувати електролізом водних розчинів його солей.

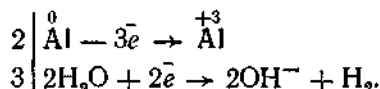
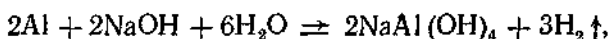
Взаємодія з киснем. За звичайної температури алюміній на повітрі швидко вкривається тонким шаром оксиду Al_2O_3 . Порошок алюмінію згорає, утворюючи оксид:



Взаємодія з водою. Мідна плівка оксиду захищає алюміній від подальшого окислення та дії води. Якщо видалити захисну оксидну плівку з поверхні алюмінію, він легко взаємодіє з водою з виділенням водню:

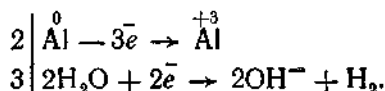
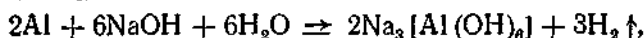


Цю плівку можна зняти, додавши до води луг, який спочатку розчиняє плівку оксиду, а потім нерозчинний у воді гідроксид алюмінію, що утворюється внаслідок взаємодії алюмінію з водою:



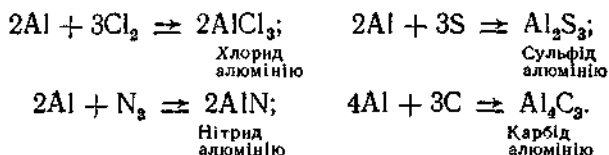
Плівка видаляється також механічним шляхом під шаром ртуті.

Взаємодія з лугами. Алюміній легко розчиняється у водних розчинах лугів, виділяючи водень. Залежно від молярного співвідношення реагуючих речовин можуть утворюватися такі солі: гідроксиметаалюмінат (тетрагідроксиалюмінат $\text{NaAl}(\text{OH})_4$ — див. попереднє рівняння) або гідроксиортоалюмінат (гексагідроксиалюмінат $\text{Na}_3\text{Al}(\text{OH})_6$):



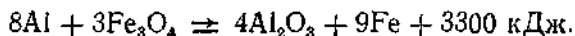
Ця реакція використовується для одержання водню. Електронно-іонні рівняння напівреакцій двох останніх реакцій однакові. Алюміній витісняє водень з води, а луг утворює сіль, зміщуючи рівновагу вправо. Луги не можна зберігати в алюмінієвому посуді.

Взаємодія з неметалами. Алюміній реагує з галогенами, сіркою, азотом, вуглецем і не сполучається безпосередньо з воднем:



Необхідною умовою початку цих реакцій є нагрівання, тобто надання енергії, активації, далі вони відбуваються з виділенням теплоти.

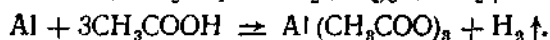
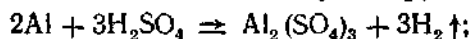
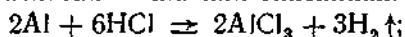
Взаємодія з оксидами. Алюміній взаємодіє з оксидами більшості металів. Якщо змішати порошки алюмінію та оксиду заліза (II, III) і підпалити, відбудеться бурхлива реакція:



Внаслідок цієї екзотермічної реакції температура суміші підвищується до 3500 °С. Продукти реакції (залізо та оксид алюмінію) плавляться.

Суміш порошків алюмінію та оксиду заліза (II, III) називається термитом, а метод відновлення металів з їх оксидів алюмінієм — алюмотермією (різновид металотермії). Алюмотермію відкрив і вперше застосував для одержання металів російський хімік М. Бекетов. Цей метод використовується у металургії для одержання хрому, марганцю, ванадію, цирконію, титану з їх оксидів.

Взаємодія з кислотами. Алюміній легко розчиняється, особливо у процесі нагрівання, у хлороводневій, розведеної сірчаній, оцтовій та інших кислотах — слабких окисниках:

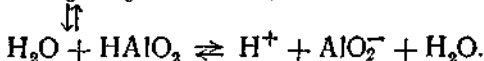
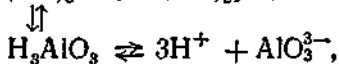


Ці реакції використовуються для одержання водню. У фосфорній кислоті алюміній не розчиняється, тому що фосфат алюмінію — нерозчинна сполука.

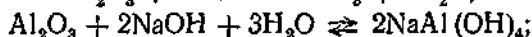
З концентрованою і дуже розведеною азотною кислотою за звичайної температури алюміній не взаємодіє внаслідок утворення захисної оксидної плівки (відбувається так звана пасивація). Тому цю кислоту можна зберігати та перевозити в алюмінієвому посуді.

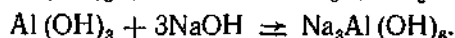
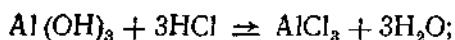
Амфотерність оксиду та гідроксиду алюмінію.

Оксид алюмінію Al_2O_3 (глинозем) — біла тугоплавка ($T_{\text{пл}}$ понад 2000 °С), нерозчинна у воді речовина. Гідроксид алюмінію $\text{Al}(\text{OH})_3$ біла, тверда, нерозчинна у воді речовина. Хімічний зв'язок $\text{Al}-\text{O}$ в оксиді та гідроксиді — ковалентний полярний, близький за полярністю до зв'язку $\text{O}-\text{H}$ (п. 3.8). Тому оксид і гідроксид алюмінію можуть виявляти основні та кислотні властивості залежно від кислотно-основних властивостей речовини, з якою реагують. З кислотами вони взаємодіють як основні оксид і гідроксид, з сильними основами (лугами) — як кислотні. Рівняння дисоціації:

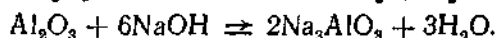
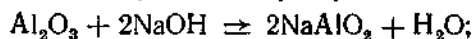


Свіжоодержані оксид і гідроксид алюмінію розчиняються в кислотах і лугах з утворенням солей (сухі не розчиняються ні в кислотах, ні в лугах):



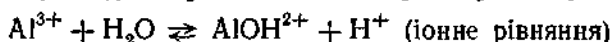


Під час сплавлення з лугами теж утворюються алюмінати:

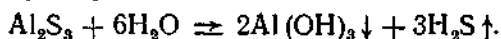


Метаалюмінат натрію NaAlO_2 і тетрагідроксиалюмінат натрію $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ — солі метаалюмінієвої кислоти HAlO_2 , а ортоалюмінат натрію Na_3AlO_3 і гексагідроксиалюмінат натрію $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_6]$ — солі ортоалюмінієвої кислоти H_3AlO_3 .

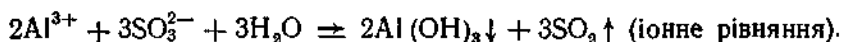
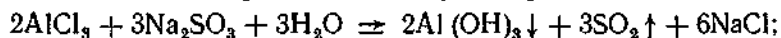
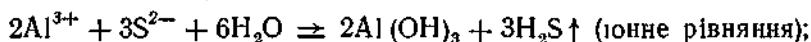
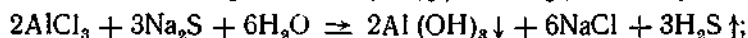
Основні та кислотні властивості оксиду та гідроксиду алюмінію дуже слабкі. У водних розчинах солі алюмінію та алюмінати сильно гідролізуються і перетворюються на основні:



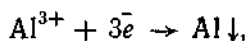
або повністю гідролізуються:



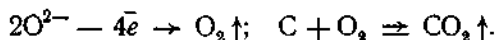
Тому у водних розчинах не утворюються ні карбонати, ні сульфіди, ні сульфіти алюмінію:



Одержання. Алюміній одержують електротермічним способом. Електролітом є оксид алюмінію, розчинений у розплавленому кріоліті (Na_3AlF_6). До цього розплаву додають трохи фториду алюмінію. Такий електроліт добре проводить електричний струм, металічний алюміній у ньому розчиняється мало. Електроліз відбувається за температури близько 950°C . Через розплав пропускають постійний струм напругою 5—8 В, силою до 100 000 А. На катоді виділяється алюміній:



а на аноді — кисень, який взаємодіє з вуглецем аноду:



Оскільки внаслідок цього анод згоряє, його періодично нарощують.

Для виплавки алюмінію потрібно багато електроенергії: на одержання 1 т алюмінію витрачається близько 20 000 кВт · год.

Використання. Алюміній та його сплави широко застосовуються у народному господарстві завдяки легкості та стійкості щодо повітря та води. Наприклад, дюралюміній, що містить 95 % Al, 4 Cu, 0,5 Mg і 0,5 % Mn, має міцність сталі, але легший за неї у три рази.

У вигляді різних сплавів алюміній використовують у авіації, суднобудуванні, на залізничному транспорті, у будівництві, приладобудуванні. З алюмінію виготовляють електричні проводи, терміт, освітлювальні ракети, кухонний посуд. Його застосовують для одержання металів і неметалів. З порошку алюмінію роблять фарбу, яка захищає залізо від корозії.

Алюмінієву фольгу використовують як обгортковий матеріал у харчовій промисловості, а також для виготовлення конденсаторів. З природного оксиду алюмінію (корунду), який за твердістю близький до алмазу, роблять круги для шліфування металічних виробів. У подрібненому стані корунд використовують як шліфувальний порошок (наждак). Прозорі кристали корунду — червоні рубіни та блакитні сапфіри є дорогоцінними каменями. Штучні рубіни одержують шляхом сплавлення порошоків оксиду алюмінію з оксидом хрому Cr_2O_3 . Рубіни застосовують для виготовлення лазерів, підшипників, опорних каменів у годинниках. Природний оксид алюмінію у вигляді глинозему є сировиною для одержання алюмінію. Гідроксид алюмінію, який адсорбує різні речовини, використовується для очистки води.

20. ЗАЛІЗО

20.1. ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА

Положення в періодичній системі. Залізо знаходиться у побічній підгрупі восьмої групи періодичної системи елементів у четвертому періоді. Хімічний знак — Fe, порядковий номер — 26.

Будова атома. Електронна конфігурація атома — $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 \times 3p^6 3d^6 4s^2$, атомна маса — 55,847. Залізо є *d*-елементом.

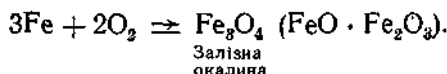
Під час хімічних реакцій атоми заліза можуть відщеплювати два, три, чотири або шість електронів і виявляти в сполуках ступені окислення +2, +3, +4, +6.

Поширення у природі. Після алюмінію залізо — найпоширеніший метал на земній кулі. Масова частка заліза у земній корі становить 5,2 %. Залізо трапляється у природі у вигляді сполук, а у вільному стані — у метеоритах. Основними мінералами, що містять залізо, є магнітний залізняк (магнетит) Fe_3O_4 , червоний залізняк (гематит) Fe_2O_3 , бурий залізняк (лимоніт) $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$, залізний шпат (сидерит) $FeCO_3$ і залізний колчедан (пірит) FeS_2 .

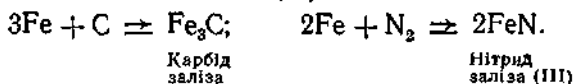
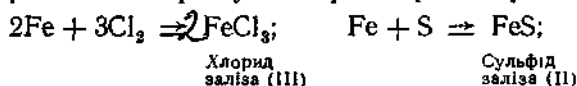
Залізо відіграє важливу роль у житті тварин та рослин. Воно входить до складу гемоглобіну крові та бере участь в утворенні хлорофілу в рослинах.

Фізичні властивості. Чисте залізо — сріблясто-білий метал, який швидко темніє на вологому повітрі. Він досить м'який, ковкий і має сильні магнітні властивості. Густина заліза становить 7870 кг/м^3 , температура плавлення — 1539°C .

Хімічні властивості. Взаємодія з неметалами. Під час прокалювання на повітрі залізо згоряє з утворенням оксиду заліза (II, III) — залізної окалини:

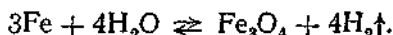


Під час нагрівання воно реагує з хлором, сіркою, вуглецем, азотом:

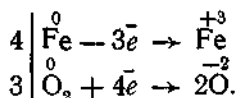


Під час взаємодії з хлором утворюється хлорид заліза зі ступенем окислення +3. Ця реакція використовується для одержання сполук заліза саме такого ж ступеня окислення.

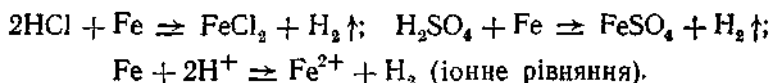
Взаємодія з водою. У розпеченому стані залізо реагує з водяною парою. У результаті реакції утворюються залізна окалина та водень:



На вологому повітрі та у воді, яка містить кисень, залізо зазнає корозії, тобто іржавіє, вкриваючись жовто-бурою плівкою, яка складається переважно з гідроксиду заліза (III). Плівка не захищає метал від руйнування:

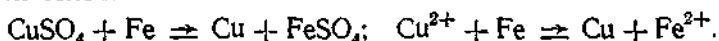


Взаємодія з кислотами. У ряду стандартних електродних потенціалів залізо розташоване перед воднем. Тому під час взаємодії з хлороводневою та розведеною сірчаною кислотами воно витісняє водень з утворенням солей, в яких ступінь окислення заліза становить +2:

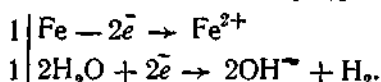
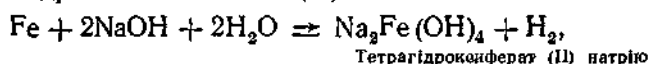


За звичайної температури концентровані сірчана та азотна кислоти пасивують залізо: на поверхні утворюється плівка з його сполук, нерозчинних у концентрованих сірчаній та азотній кислотах. Тому ці кислоти можна зберігати у залізних посудинах.

Взаємодія з солями. Залізо витісняє метали, які в ряду стандартних електродних потенціалів стоять після нього, з водних розчинів їх солей:



Взаємодія з лугами. Залізо в подрібненому вигляді може розчинятися у концентрованих гарячих розчинах лугів з утворенням комплексних гідроксисолей заліза (II):

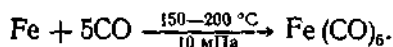


У реакції виявляються амфотерні властивості гідроксиду заліза (II).

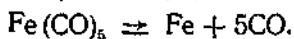
Одержання. Чисте залізо можна одержати відновленням оксиду заліза (III) воднем:



Зараз залізо високої чистоти одержують переважно під час термічного розкладу пентакарбонілу заліза $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Для цього порошок заліза, що містить домішки, спочатку перетворюють на пентакарбоніл заліза:



Домішки, що містяться у залізі, не взаємодіють з оксидом вуглецю (II). Під час нагрівання у вакуумі пентакарбоніл заліза розкладається на залізо та оксид вуглецю (II):



20.2. ОКСИДИ ТА ГІДРОКСИДИ ЗАЛІЗА

Залізо, виявляючи ступені окислення +2 і +3, утворює два оксиди (оксид заліза (II) — FeO , оксид заліза (III) — Fe_2O_3) і два гідроксиди (гідроксид заліза (II) — $\text{Fe}(\text{OH})_2$) і гідроксид заліза (III) — $\text{Fe}(\text{OH})_3$), які мають неоднакові властивості (табл. 49).

Кислотно-основні властивості. Оксиди та гідроксиди заліза обох ступенів окислення мають амфотерні властивості. Оксид і гідроксид заліза (II) виявляють переважно основні властивості, а у гідроксиду заліза (II) дуже слабо виражені амфотерні. Оксид і гідроксид заліза (III) мають більш виражені, ніж відповідні сполуки заліза (II), ам-

фтерні властивості. У змішаному оксиді Fe_3O_4 — суміші двох оксидів FeO і Fe_2O_3 оксид заліза (II) виявляє основні властивості, а оксид заліза (III) — кислотні. Тому Fe_3O_4 можна уявити як сіль метафератної (III), або метаазалізістої кислоти — ферат (III) заліза (II) $Fe(FeO_2)_2$.

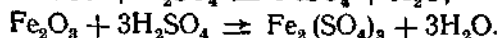
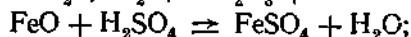
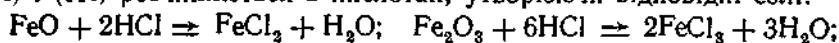
Явище посилення кислотних властивостей сполук заліза (III) порівняно з сполуками заліза (II) пояснюється збільшенням ковалентності зв'язку $Fe-O$ із підвищенням ступеня окислення заліза.

Таблиця 49. Характеристика оксидів та гідроксидів заліза

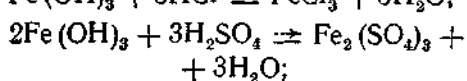
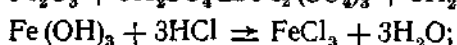
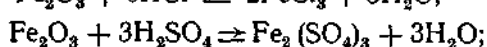
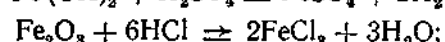
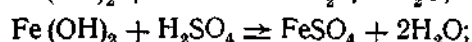
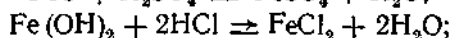
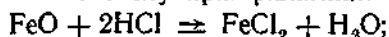
Властивості	Залізо (II)		Залізо (III)	
	Оксид FeO	Гідроксид $Fe(OH)_2$	Оксид Fe_2O_3	Гідроксид $Fe(OH)_3$
Агрегатний стан	Тверда речовина на	Тверда речовина на	Тверда речовина на	Тверда речовина на
Колір	Чорний	Білий	Темно-червоний	Бурий
Взаємодія з кислотами	$FeO + 2H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + H_2O$	$Fe(OH)_2 + 2H^+ \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2H_2O$	$Fe_2O_3 + 6H^+ \rightleftharpoons 2Fe^{3+} + 3H_2O$	$Fe(OH)_3 + 3H^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + 3H_2O$
Взаємодія з лугами	—	$Fe(OH)_2 + 2OH^- \rightleftharpoons [Fe(OH)_4]^{2-}$	$Fe_2O_3 + 2OH^- \rightleftharpoons 2FeO_2^- + H_2O$	$Fe(OH)_3 + OH^- \rightleftharpoons FeO_2^- + 2H_2O$
Окисно-відновні властивості	Більше характерні відновні властивості		Більше характерні окисні властивості	

Примітка. З водою оксиди та гідроксиди заліза не взаємодіють.

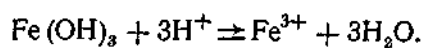
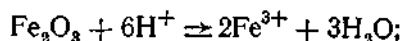
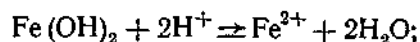
Взаємодія з кислотами. Оксиди та гідроксиди заліза (II) і (III) розчиняються в кислотах, утворюючи відповідні солі:



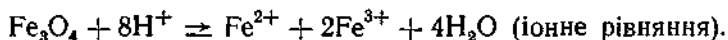
Молекулярні рівняння:



Іонні рівняння:

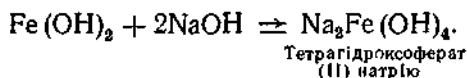


Змішаний оксид Fe_3O_4 під час розчинення у кислотах утворює суміш двох солей — заліза (II) і заліза (III):

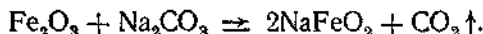
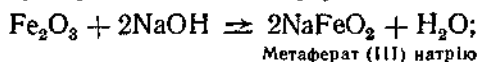


Слід звернути увагу, що у правій частині останнього іонного рівняння біля іона Fe^{3+} стоїть коефіцієнт два. Це пояснюється співвідношенням іонів у Fe_3O_4 : $\nu(\text{Fe}^{2+}) : \nu(\text{Fe}^{3+}) = 1 : 2$.

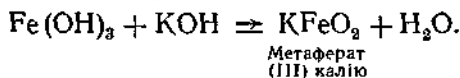
Взаємодія з лугами. Оксид заліза (II) з лугами не взаємодіє. Свіжоодержаний гідроксид заліза (II) під час кип'ятіння розчиняється в концентрованому розчині лугу з утворенням комплексної гідроксисолі:



Оксид заліза (III) під час сплавлення з лугами або карбонатами лужних металів утворює солі — метаферати (III) лужних металів:

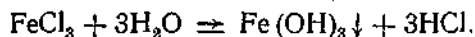
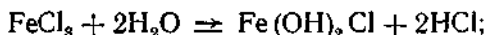
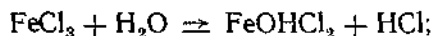
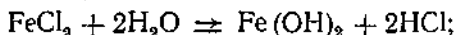
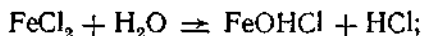


Гідроксид заліза (III) розчиняється у гарячих концентрованих розчинах лугів, також утворюючи метаферати (III) лужних металів:

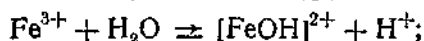
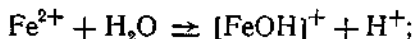


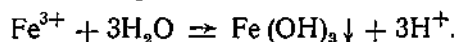
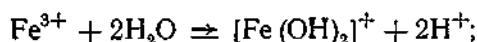
Гідроліз солей заліза. Солі заліза (II) і заліза (III) як солі слабких основ у розчинах гідролізуються з утворенням основних солей, а під час нагрівання — і гідроксидів заліза.

Молекулярні рівняння:

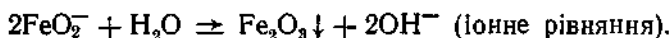


Іонні рівняння:



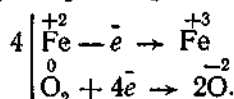
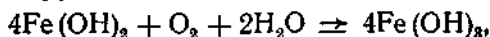


Метаферати лужних металів як солі слабкої кислоти у воді повністю гідролізуються:

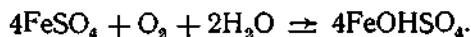


Окисно-відновні властивості. Окисні та відновні властивості мають сполуки заліза обох ступенів окислення: +2 і +3. Для сполук заліза (II) більш характерні відновні властивості ($\overset{+2}{\text{Fe}} - e \rightarrow \overset{+3}{\text{Fe}}$), для сполук заліза (III) — окисні ($\overset{+3}{\text{Fe}} + e \rightarrow \overset{+2}{\text{Fe}}$).

Взаємодія з окисниками. Гідроксид заліза (II) на повітрі швидко окислюється, утворюючи гідроксид заліза (III) червоно-бурого кольору:



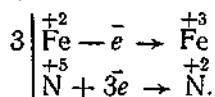
Більшість солей заліза (II) на повітрі теж поступово окислюється:



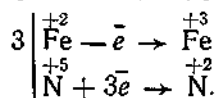
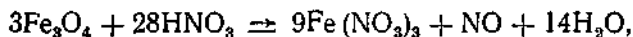
Сульфат
заліза (II)

Сульфат
гідроксизаліза(III)

Сильні окисники (HNO_3 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ тощо) в кислому розчині окислюють залізо (II) до заліза (III):

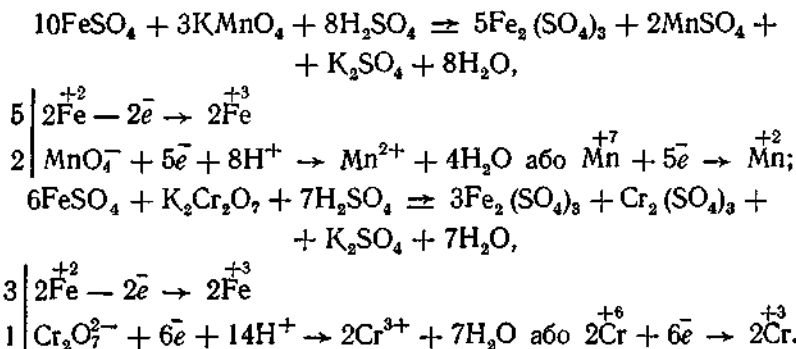


Під час розчинення змішаного оксиду Fe_3O_4 в азотній кислоті (на відміну від реакції взаємодії з хлороводневою кислотою) утворюється лише одна сіль — нітрат заліза (III) внаслідок окислення заліза (II) до заліза (III):

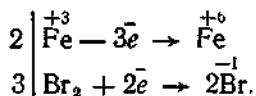
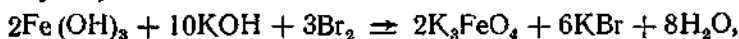


У сполуді Fe_3O_4 з трьох атомів заліза лише один має ступінь окислення +2, тому перед формулою Fe_3O_4 слід поставити коефіцієнт 3

згідно з наведеною вище окисно-відновною схемою:

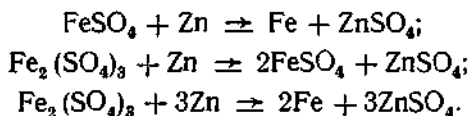


Гідроксид заліза (III) може окислюватися бромом у гарячому концентрованому розчині лугу до сполуки заліза (VI) — ферату (VI) калію K_2FeO_4 :

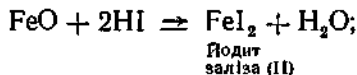


Інші сполуки заліза (III) стійкі до подальшого окислення, тобто для них відновні властивості не характерні.

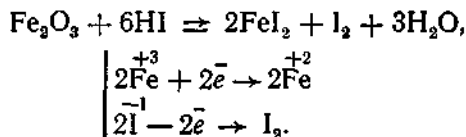
Взаємодія з відновниками. Іони заліза (II) і заліза (III) окислюють метали, які в ряду стандартних електродних потенціалів стоять перед залізом — залізо (III) може відновлюватися до заліза (II) і до вільного металу:



Оксид заліза (II) розчиняється в йодоводневій кислоті без зміни ступенів елементів:



Під час розчинення оксиду заліза (III) в йодоводневій кислоті відбувається відновлення заліза (III) до заліза (II) і окислення йодид-іона до вільного йоду:



Така різна поведінка сполук заліза (II) і заліза (III) пояснюється більш сильними окисними властивостями заліза (III) порівняно з залізом (II).

Слід звернути увагу, що хлорид заліза (III) та йодид заліза (II) — стійкі сполуки, а йодид заліза (III) — зовсім нестійкий і у водних розчинах не існує (див. табл. 35). Це обумовлено не лише окисними властивостями заліза (III), а також відновними властивостями йодид-іона I^- , які сильніші, ніж у хлорид-іона Cl^- :

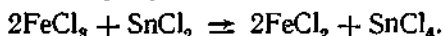


Такі особливості мають сполуки міді (I) і (II):



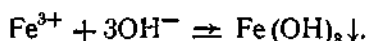
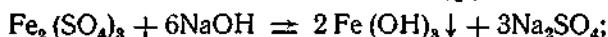
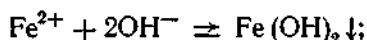
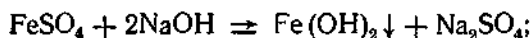
Окисні властивості заліза (III), як і міді (II), достатні для окислення йодид-іона I^- і недостатні для окислення хлорид-іона Cl^- (п. 13.1).

Залізо (III) відновлюється до заліза (II) також під дією інших відновників, наприклад хлориду олова (II):

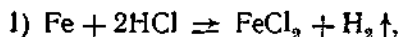
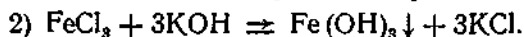


Залізо (II) і залізо (III) в оксидах відновлюються вуглецем або оксидом вуглецю до металічного заліза.

Одержання гідроксидів заліза. Гідроксиди заліза (II) і заліза (III) не можна одержати прямим шляхом — з металу або відповідного оксиду. Їх добувають дією лугу на відповідні солі:

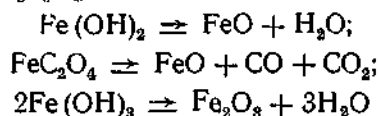


З металічного заліза можна одержати гідроксиди заліза (II) і заліза (III) у дві стадії за такими реакціями:



Одержання оксидів заліза. Під час згоряння заліза в кисні або окислення на повітрі утворюється суміш оксидів Fe_3O_4 . Тому оксиди заліза (II) і заліза (III) одержують розкладом відповідного гідроксиду, а оксид заліза (II) ще й розкладом оксалату заліза (II) FeC_2O_4 (солі

шляхом електронів $\Pi_0(C_3O_3)_1$

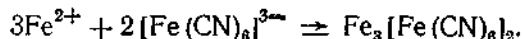


20.3. КОМПЛЕКСНІ СПОЛУКИ ЗАЛІЗА

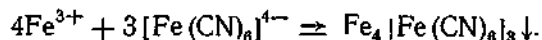
Залізо, як *d*-елемент з незаповненими *d*-орбіталями, утворює комплексні сполуки. Іони — донори електронів встановлюють з атомами заліза ковалентні зв'язки за донорно-акцепторним механізмом (п. 6.2). У цих сполуках залізо має такі координаційні числа: 4, 6 (найбільш характерне) і навіть 8.

Комплексними сполуками заліза є гексаціаноферат (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — жовта кров'яна сіль і гексаціаноферат (III) калію $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — червона кров'яна сіль, гексатіоціаноферат (III) калію $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6]$, тетрахлорофератна (III) кислота $\text{H}[\text{FeCl}_4]$, октагідроксиферат (III) калію $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6]$ тощо.

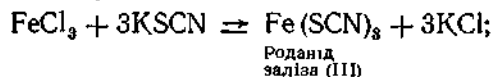
Під час взаємодії солей заліза (II) з гексаціанофератом (III) калію утворюється осад синього кольору — турбулева синь:



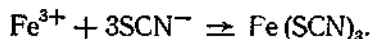
У результаті реакції солей заліза (III) з гексаціанофератом (II) калію також утворюється осад синього кольору — берлінська лазур:



Під час взаємодії солі заліза (III) з тіоціанатом (роданідом) амонію NH_4SCN або калію KSCN утворюється сполука темно-червоного кольору — тіоціанат (роданід) заліза (III):



Роданід
заліза (III)



У разі надміру тіоціанат-іонів SCN^- утворюється гексатіоціаноферат (III) калію червоного кольору:



Наведені рівняння відображають якісні реакції на іони заліза (II) та (III). Гексаціаноферат (II) калію $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ та тіоціанати лужних металів або алюмінію є реактивами на залізо (III)-іон, гексаціаноферат (III) калію $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ — на залізо (II)-іон.

20.4. ЧАВУН І СТАЛЬ

З усіх металів залізо має найбільше значення у житті людини. Уся сучасна техніка пов'язана із застосуванням заліза та його сплавів. На практиці часто використовують не чисте залізо, а різні сорти чавуну та сталі, які є сплавами заліза.

Чавун — це залізовуглецевий сплав, в якому масова частка вуглецю понад 2,14 %. Сталь — залізовуглецевий сплав з масовою часткою вуглецю, меншою за 2,14 %.

Властивості чавуну. Чавун містить від 2 до 4,5 % вуглецю і невеликі кількості кремнію, марганцю, сірки та фосфору. Він твердіший за залізо, крихкий, не кується, розбивається внаслідок удару. Чавун буває ливарний (використовуються для відливки виробів) і переробний (для переробки на сталь).

Ливарний чавун має сірий колір, вуглець у ньому знаходиться у вигляді графіту. З ливарного чавуну відливають труби, ґрати для мостів, деталі машин і хімічної апаратури.

Переробний чавун має білий колір, вуглець у ньому міститься у вигляді карбиду заліза.

Властивості сталі. За хімічним складом сталі поділяються на вуглецеві та леговані. Під час виплавки до легованих сталей додають різні легуючі елементи, які сильно змінюють їх властивості (хром Сг, нікель Ні, титан Ті, молібден Мо, ванадій V, вольфрам W та ін.)

Загальними властивостями сталей, як і металів, є міцність і пластичність. Їх можна кувати, прокатувати, штампувати, витягувати у дріт.

За призначенням розрізняють такі види сталі: конструкційні, інструментальні та з особливими властивостями.

Конструкційні сталі мають високу міцність і пластичність, добре обробляються тиском, різанням, зварюються, їх застосовують для виготовлення деталей машин і конструкцій.

Інструментальні сталі мають високу міцність, твердість, вони стійкі до спрацювання. Їх застосовують для виготовлення ріжучих і вимірювальних інструментів, штамів. Особливу групу інструментальних сталей становлять швидкорізальні, які зберігають різальні властивості за великих швидкостей різання, коли температура різця підвищується до 600—700 °С.

Сталі з особливими властивостями (нержавіючі, жаростійкі, жаротривкі, магнітні та ін.) стійкі до корозії в атмосфері, розчинах кислот та інших корозійноактивних середовищах за високих температур.

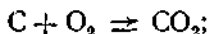
Жаростійкість — це здатність матеріалів не вступати у хімічну взаємодію з навколишнім середовищем і з продуктами згоряння палива за високих температур. Жароміцність — здатність зберігати високі механічні властивості за підвищених температур.

Сталі з особливими властивостями застосовують для виготовлення деталей газових турбін, реактивних двигунів, ракетних установок. З магнітних сталей роблять магнітне обладнання.

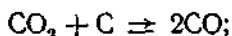
Одержання чавуну. Чавун виплавляють із залізних руд, що містять залізо у вигляді оксидів, у доменних печах — домнах. Доменна піч — це башта з вогнетривкої цегли висотою 27—31 м. У верхню частину домни завантажують залізну руду, кокс (С) і флюс (суміш вапняку CaCO_3 і піску SiO_2), у нижню (горн) через спеціальні отвори (фурми) вдувають повітря, підігріте до 600—800 °С. Часто разом з повітрям вдувають кисень (кисневе дуття). Внаслідок згоряння коксу в домні створюється висока температура. Додаткове надходження кисню збільшує температуру і виплавка чавуну відбувається швидше. Якщо у повітрі, яке вдувається, міститься 25 % кисню, продуктивність печі підвищується приблизно на 10 %, а витрата коксу знижується на 20 %. Кокс є основним джерелом теплоти у домні. Крім того, з нього утворюється оксид вуглецю (II), який є відновником.

У домні відбуваються такі реакції:

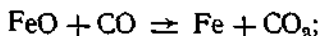
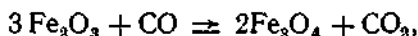
а) частина коксу згоряє, і утворюється оксид вуглецю (IV):



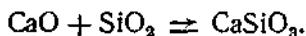
б) за високої температури оксид вуглецю (IV) взаємодіє з коксом, утворюючи оксид вуглецю (II):



в) оксид вуглецю (II) відновлює залізну руду до вільного так званого губчастого заліза:



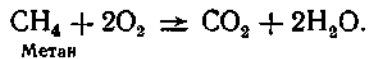
г) домішки, які містяться у руді, утворюють з флюсом легкоплавкі речовини — шлаки:



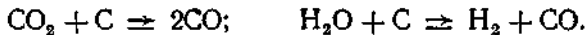
Губчасте залізо взаємодіє з оксидом вуглецю (II), вуглицем коксу, кремнієм, марганцем, фосфором і сіркою з утворенням рідкого чавуну. Чавун і шлак стікають у горн, де формуються два рідких шари: нижній — чавун, верхній — шлак. Шар шлаку запобігає окисленню чавуну. Чавун і шлак періодично випускають з доменної печі через спеціальні отвори.

Доменна піч безперервно працює протягом десяти років, потім її ремонтують. В одній доменній печі за добу можна зварити більше 2000 т чавуну.

Останнім часом разом з киснем у домну вдувають також природний газ, до складу якого входить метан, що горить:



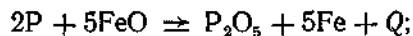
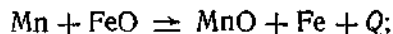
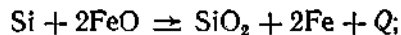
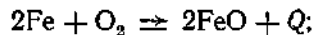
Оксид вуглецю (IV) і водяна пара реагують з розпеченим коксом:



Доменний газ збагачується відновниками — воднем та оксидом вуглецю (II). Домішка природного газу зменшує витрати коксу на 10—20 %.

Одержання сталі. Сталь добувають з переробного чавуну. Її виплавляють у конверторах (бесемерівський та томасівський способи), мартенівських печах (мартенівський спосіб) або в електричних печах (спосіб одержання високолегованої сталі). Процес виплавки сталі полягає у випалюванні вуглецю та виділенні з чавуну сірки, фосфору, кремнію та інших домішок. Чим більше випалиться вуглецю, тим м'якшою буде сталь.

Джерелом кисню є повітря, яке вдувають, і оксиди заліза, що додають у вигляді руди або металобрухту. Спочатку залізо частково окислюється, а потім оксид заліза (II) окислює кремній, марганець, фосфор, вуглець:



Пряме відновлення заліза з руд. Виробництво чавуну та сталі є основою металургійної промисловості. Доменний процес і переробка чавуну дуже складні. Металургійні заводи забруднюють навколишнє середовище відходами: пилом, сажею, отруйними газами (оксидами сірки, азоту, вуглецю та ін.), шлаками, стічними водами. Тому велике значення мають способи прямого одержання заліза та сталі з руд, минаючи чавун. Замість коксу в них як відновники використовують водень або природний газ. Одержане губчасте залізо дуже чисте (не містить вуглецю та інших домішок). Воно застосовується для одержання порошкподібного заліза, а також сталей.

Спосіб прямого безкоксого відновлення заліза з руд є прикладом нового безвідхідного процесу в чорній металургії. Цей спосіб передбачає значне обмеження (у кілька разів) використання води, а отже, зменшення кількості стічних вод, і практично повне припинення надходження твердих відходів і викидів у атмосферу.

РОЗДІЛ ТРЕТІЙ

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

21. ПРИРОДА ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

21.1. ПРЕДМЕТ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Поняття «органічна речовина» та «органічна хімія» ввів у 1827 р. шведський хімік І. Берцеліус (1779—1848). Він визначив органічну хімію як хімію речовин рослинного або тваринного походження. Ці речовини (вино, цукор, оцет, ефірні масла, барвники) були відомі людству з давніх часів. У XVIII ст. хіміки визначили, що вони складаються з небагатьох елементів: вуглецю, водню, кисню, азоту, сірки та фосфору (останні чотири елементи трапляються не в усіх органічних речовинах).

Однак на той час вчені могли лише виділяти органічні речовини із продуктів життєдіяльності організмів і аналізувати їх, але не знали їх будови, не вміли добувати штучно (синтезувати).

У 1828 р. німецький вчений Ф. Велер (1800—1882), нагріваючи водний розчин ціанату амонію NH_4NCO , який вважався мінеральною речовиною, одержав сечовину $((\text{NH}_2)_2\text{CO})$ — продукт життєдіяльності тваринних організмів. Російський вчений М. Зінін (1812—1880) у 1832 р. синтезував анілін $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, який раніше був виділений з природного барвника індіго. У 1848 р. німецький хімік Г. Кольбе (1818—1887) і англійський хімік Е. Франкланд (1818—1889) синтезували оцтову кислоту.

Французький хімік М. Бертло (1827—1907) у 1854 р. штучним шляхом добув жири. У 1861 р. російський хімік О. Бутлеров синтезував цукристу речовину Так, поступово вчені дійшли висновку, що органічні речовини утворюються за тими ж законами, що і неорганічні.

Зараз органічними речовинами вважають сполуки вуглецю з іншими елементами, а органічну хімію визначають як хімію сполук вуглецю. Чіткого розмежування між органічними й неорганічними речовинами не існує. Так, для деяких сполук вуглецю (оксиди, карбіди, солі вугільної кислоти) характерні типові властивості неорганічних речовин, тому вони вивчаються в курсі неорганічної хімії

Однак органічну хімію виділяють як окрему науку, бо органічні речовини відрізняються від неорганічних

Кількість органічних речовин надзвичайно велика — близько 7 млн, а неорганічних набагато менша — їх налічується кілька сотень тисяч.

Органічні речовини є основним матеріалом (крім води), з якого побудовані організми рослин і тварин. Вони не такі стійкі, як неорганічні речовини, легко змінюються під час нагрівання, більшість з них горючі.

Хімічні реакції між органічними речовинами відбуваються повільніше, ніж між неорганічними.

Для органічних речовин характерне явище ізомерії. Ізомерами називають речовини, які мають однакові якісний, кількісний склад і молекулярну масу, але різну будову, і тому — різні фізичні та хімічні властивості. Прикладом таких речовин є диметилловий ефір і етиловий спирт. Вони мають однакову брутто-формулу C_2H_6O і температури кипіння — $23,6\text{ }^\circ\text{C}$ і $78,4\text{ }^\circ\text{C}$. Спирт реагує з лужними металами, а ефір не реагує.

На сьогодні синтезовано багато органічних речовин, які утворюються в рослинних і тваринних організмах (вітаміни, гормони, барвники), а також сполуки, що в природі не трапляються (штучні та синтетичні волокна, синтетичний каучук, пластичні маси, отрутохімікати, антибіотики, ліки тощо).

21.2. ТЕОРІЯ ХІМІЧНОЇ БУДОВИ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК О. БУТЛЕРОВА

Науковою основою органічної хімії є теорія хімічної будови, створена російським вченим О. Бутлеровим. У 1858—1861 рр. він сформулював основні положення цієї теорії.

1. Атоми розташовані в молекулах не безладно, а сполучені один з одним хімічними зв'язками у певній послідовності, відповідно до їх валентності.

2. Властивості речовин залежать не тільки від їх якісного та кількісного складу, але й від хімічної будови молекул.

3. Атоми або групи атомів у молекулах взаємно впливають один на одного безпосередньо або через інші атоми.

Розглянемо докладніше положення теорії хімічної будови О. Бутлерова.

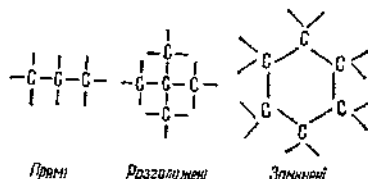
Перше положення. До О. Бутлерова вчені вважали, що склад однієї сполуки можна виражати різними формулами, а будову речовин неможливо пізнати. Так, А. Кекуле користувався 20 формулами оцтової кислоти. Більшість вчених взагалі не вірила в існування атомів і молекул.

О. Бутлеров вважав, що атоми та молекули реально існують. Він узагальнив відомі на той час наукові факти та поняття: відкриття валентності елементів (Е. Франкланд, 1858), встановлення чотиривалентності вуглецю (А. Кекуле, 1857), відкриття здатності атомів вуглецю сполучатися один з одним (А. Купер, А. Кекуле, 1857), пропозицію позначати хімічні сили зчеплення атомів валентним штрихом

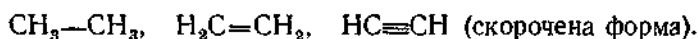
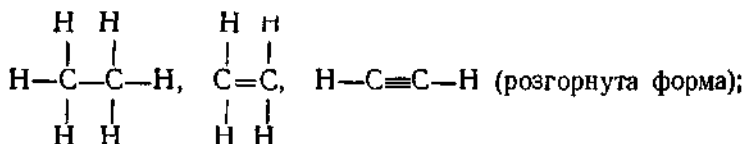
(А. Купер, 1858), уточнення понять «атом», «молекула» (Перший міжнародний конгрес хіміків, 1860)

О. Бутлеров ввів поняття «хімічна будова речовин». *Хімічною будовою він назвав послідовність зв'язків атомів у молекулі.*

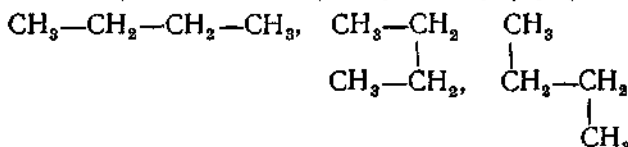
Вуглець у органічних сполуках є чотиривалентним. Атоми вуглецю можуть сполучатися у ланцюги різних конфігурацій:



О. Бутлеров стверджував, що кожна органічна речовина має певну хімічну будову, що виражається лише однією структурною формулою, яку можна записати у розгорнутому або скороченому вигляді. Наприклад, порядок сполучення атомів у молекулах етану C_2H_6 , етилену C_2H_4 і ацетилену C_2H_2 зображають так:



Структурні формули відображають тільки послідовність сполучення атомів, а не їх розміщення в просторі. Тому формули бутану:



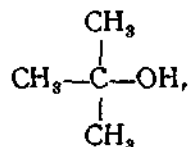
є однією структурною формулою, оскільки порядок сполучення атомів вуглецю в них однаковий

За структурною формулою речовини можна встановити її властивості. Хімічну будову сполуки визначають шляхом вивчення її хімічних властивостей та реакцій утворення.

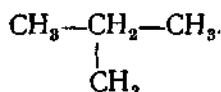
Друге положення. Довгий час вчені не могли пояснити явище ізомерії. О. Бутлеров встановив, що ізомери виявляють різні властивості (фізичні та хімічні), тому що мають різну будову. Дійсно, такі ізомери, як диметилловий ефір і етиловий спирт, мають однаковий склад, але різні властивості внаслідок різної хімічної будови. Хімічна будова цих речовин виражається різними структурними формулами

О. Бутлеров передбачав існування двох ізомерів бутану C_4H_{10} , трьох — пентану C_5H_{12} , а також ізомерів різних спиртів. У 1864 р.

він синтезував третинний бутанол:



а в 1866 р. — ізобутан:



Теорія хімічної будови пояснила причину різноманітності сполук вуглецю. Цією причиною є існування ізомерії, а також здатність чотиривалентного вуглецю утворювати ланцюги, які можуть замикатися в кільця.

Третє положення. З неорганічної хімії відомо, що водень у воді H_2O , хлороводневій кислоті HCl та аміаку NH_3 має різні властивості. З хлороводневої кислоти його легко можуть витіснити різні метали, з води — лише лужні та лужноземельні, а з аміаку водень витіснити дуже важко. Це явище обумовлене різним впливом на водень атомів кисню, хлору, азоту.

О. Бутлеров вважав, що під час утворення молекул атоми взаємодіють, надаючи один одному частину своєї хімічної спорідненості. У молекулах створюється певний порядок розміщення хімічної спорідненості. Тому властивості одного й того ж елемента в різних сполуках різні і відмінні від властивостей ізольованого атома. Положення про взаємний вплив атомів є найважливішим у теорії хімічної будови.

Таким чином, під поняттям «хімічна будова» О. Бутлеров розумів не лише певний порядок сполучення атомів у молекулі, але й порядок їх взаємного впливу. Вчений ще не знав, як відбувається взаємний вплив атомів у молекулі, але розумів, що молекула не є простою сумою атомів, хоча і з'єднаних у певному порядку.

Теорія хімічної будови мала велике значення для наукового розуміння природи, розвитку хімічної науки та промисловості. Її положення стосуються будови органічних і неорганічних речовин.

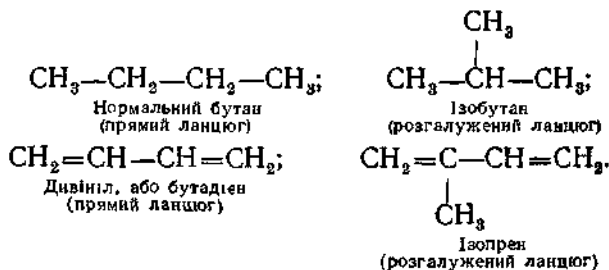
Сучасна електронна теорія будови речовини підтвердила правильність теорії О. Бутлерова, пояснила природу хімічного зв'язку в органічних сполуках і природу взаємного впливу атомів у молекулах. Атоми в молекулах органічних сполук з'єднані переважно ковалентними простими σ -зв'язками або кратними $\sigma + \pi$ -зв'язками (п. 6.1). Чотиривалентність вуглецю визначається електронною будовою його атомів.

Властивості речовин залежать не тільки від їх складу, але й від природи хімічного зв'язку. Під час утворення хімічних зв'язків змінюється електронна будова атомів. Природа їх взаємного впливу обумовлена поляризацією ковалентних зв'язків внаслідок різних електронегативностей атомів (п. 6.2).

21.3. КЛАСИФІКАЦІЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

Залежно від складу та будови вуглецевого ланцюга органічні сполуки поділяють на ациклічні та циклічні.

Ациклічними є сполуки, молекули яких складаються з відкритих (незамкнених) вуглецевих ланцюгів — прямих або розгалужених:

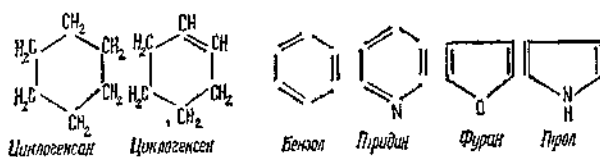


Ациклічні сполуки називають аліфатичними або сполуками жирного ряду. Їх поділяють на насичені та ненасичені.

Сполуки з простими σ -з'язками (C—C) є насиченими, а з кратними σ + π -з'язками (C=C, C≡C) — ненасиченими.

Етан, бутан та ізобутан — насичені сполуки, етилен, ацетилен, дивініл, ізопрен — ненасичені.

Циклічними називають сполуки, молекули яких складаються із замкнених у кільця вуглецевих ланцюгів:



Циклічні сполуки поділяються на карбо- та гетероциклічні.

Карбоциклічними (ізоциклічними) називають сполуки, замкнені ланцюги яких містять лише атоми вуглецю (наприклад, циклогексан, циклогексен, бензол). Розрізняють такі карбоциклічні сполуки: аліциклічні (насичені та ненасичені) та ароматичні. Так, циклогексан — насичена аліциклічна сполука, циклогексен — ненасичена аліциклічна, бензол — ароматична сполука.

Гетероциклічними є сполуки, замкнені ланцюги яких містять крім атомів вуглецю атоми інших елементів — кисню, азоту, сірки тощо. До них належать фуран, піридин, пірол.

Хімічні властивості органічних сполук залежать перш за все від характеру зв'язків і наявності в їх молекулах різних функціональних груп.

Функціональними називають групи атомів, що надають речовинам певних хімічних властивостей: —ОН (гідроксигрупа), —NH₂ (аміно-

Таблиця 50. Класи органічних сполук

Назва	Клас сполуки		Функціональна група	
	Загальна формула	Сполука	Назва	формула
Вуглеводні	C_nH_m , або $R-H$	$CH_4, C_2H_6, C_2H_4,$ C_2H_2, C_6H_6	—	—
Галогенопохідні вуглеводнів	$R-Hal$	$CH_3Cl, C_2H_5Cl_2$	Галогени	$-F, -Cl, -Br,$ $-I$
Спирти	$R-OH$	C_2H_5OH	Гідрокси-група	$-OH$
Альдегіди	$R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$	$CH_3-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array},$ $C_6H_5-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$	Альдегідна	$-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$
Кетони	$R'-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow R'' \end{array}$	$CH_3-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow C_2H_5 \end{array}$	Карбонільна	$>C=O$
Карбонові кислоти	$R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OH \end{array}$	$CH_3-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OH \end{array},$ $C_6H_5-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OH \end{array}$	Карбоксильна	$-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OH \end{array}$
Нітросполуки	$R-NO_2$	$CH_3-NO_2,$ $C_6H_5-NO_2$	Нітрогрупа	$-NO_2$
Аміни (первинні)	$R-NH_2$	$CH_3-NH_2,$ $C_6H_5-NH_2$	Аміногрупа	$-NH_2$
Сульфокислоти	$R-SO_3H$	CH_3-SO_3H	Сульфогрупа	$-SO_3H$

група), $-NO_2$ (нітрогрупа), $>C=O$ (карбонільна група), $-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$ (альдегідна група), $-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OH \end{array}$ (карбоксильна група) та ін. За наявності в молекулі функціональної групи всі органічні речовини поділяють на класи (табл. 50).

21.4. НОМЕНКЛАТУРА

В органічній хімії вживають тривіальні назви речовин і назви, складені на основі різних номенклатур: раціональної, женецької (систематичної), міжнародної (IUPAC) та ін. Тривіальні назви виникли в давні часи (мурашина, оцтова, винна, яблучна кислоти).

Таблиця 51. Утворення назв ізомерів за міжнародною номенклатурою

Формула	Назва насиченого вуглеводню ланцюгу	Нумерація з кіща, до якого ближче розгалуження або кратний зв'язок	Назва з урахуванням наявності та положення кратної зв'язку чи функціональної групи	Назва та положення груп замісників	Повна назва
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Бутан	$\begin{array}{c} 1 \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	—	2-Метил	2-Метилбутан
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	»	$\begin{array}{c} 1 \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$	—	2,3-Диметил	2,3-Диметилбутан
$\begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	»	$\begin{array}{c} 1 \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Бутен-1	2-Метил	2-Метилбутен-1
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Пропан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Пропанол-1	2,2-Диметил	2,2-Диметилпропанол-1
$\begin{array}{c} \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \quad \text{Cl} \end{array}$	Октан	$\begin{array}{c} 1 \quad 2 \quad 3 \quad 4 \quad 5 \quad 6 \quad 7 \quad 8 \\ \text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \quad \text{Cl} \end{array}$	Октин-1	5-Аміно-3-метил-7-хлор	5-Аміно-3-метил-7-хлороктин-1

В основу раціональної номенклатури покладено назви найпростіших сполук. Інші речовини розглядаються як їх похідні, в яких атоми водню заміщені радикалами. Так, за цією номенклатурою всі насичені вуглеводні є похідними метану CH_4 , насичені спирти — похідними карбінолу (метилового спирту), наприклад $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ — диметилметан, $\text{CH}_3\text{—OH}$ — карбінол, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$ — метилкарбінол. Однак раціональна номенклатура не може охопити назв усіх ізомерів.

У 1957 р. на конференції ІУРАК у Парижі було розроблено нову міжнародну номенклатуру «Правила ІУРАК». Ця номенклатура постійно вдосконалюється. В її основу покладено назви насичених вуглеводнів. Клас сполук позначається функціональним закінченням. Наприклад, назви ациклічних насичених вуглеводнів мають закінчення — ан (CH_4 метан, C_3H_8 пропан), ациклічних ненасичених вуглеводнів — ен або ін (CH_2H_6 пропен, C_3H_4 пропін), спиртів —

ол ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ етанол), альдегідів — аль ($\text{C}_2\text{H}_5\text{—C}\begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$ пропаналь)

тощо.

Назви ізомерних сполук утворюються таким чином:

а) вибирають найдовший нерозгалужений вуглецевий ланцюг (головний), що містить найбільше число функціональних груп або кратний зв'язок, характерний для даного гомологічного ряду;

б) вуглецеві радикали і функціональні групи, які знаходяться в бічному ланцюзі, розглядаються як замісники атомів водню головного ланцюга;

в) ланцюг нумерують, починаючи з того кінця, до якого ближче функціональна група або кратний зв'язок головного ланцюга, замісник у бічному ланцюзі;

г) називають насичений вуглеводень, що відповідає головному ланцюгу, і змінюють або додають закінчення залежно від наявності кратного зв'язку або функціональної групи в головному ланцюзі; положення кратного зв'язку і функціональної групи головного ланцюга позначають цифрою після кореня слова — назви;

д) положення замісників у бічному ланцюзі позначають номером вуглецевого атома, біля якого знаходиться замісник.

Номер з назвою замісника ставлять на початку назви речовини. Якщо замісників кілька, цифрами позначають кожний з них і розташовують їх назви у алфавітному порядку (табл. 51).

В органічній хімії зараз вживаються назви речовин, утворені за всіма номенклатурами, однак бажано дотримуватися міжнародної номенклатури.

22. ВУГЛЕВОДНІ

22.1. НАСИЧЕНІ ВУГЛЕВОДНІ

Вуглеводні — найпростіші органічні сполуки. Вони складаються з двох хімічних елементів — вуглецю та водню. Залежно від характеру зв'язків між атомами у вуглеводневому ланцюзі їх поділяють на насичені, ненасичені та ароматичні.

Визначення. Вуглеводні, в молекулах яких атоми вуглецю зв'язані між собою простим зв'язком, а інші їх валентності насичені атомами водню, називають насиченими.

Класифікація. Насичені вуглеводні можуть бути ациклічними (аліфатичними) та аlicиклічними.

22.2. НАСИЧЕНІ АЦИКЛІЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

Визначення. Алкани — це насичені вуглеводні з відкритим ланцюгом. Вони утворюють гомологічний ряд із загальною формулою C_nH_{2n+2} .

Гомологічним рядом називається послідовність подібних за своєю будовою та хімічними властивостями речовин, що відрізняються

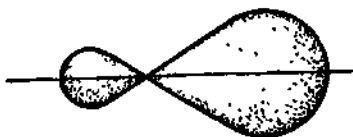


Рис. 19 Форма однієї з чотирьох гібридних sp^3 -електронних хмар атома вуглецю

одна від одної за складом молекул на одну або кілька гомологічних різниць. Гомологічна різниця CH_2 відповідає одному атому вуглецю та двом атомам водню, які не завжди входять до складу однієї CH_2 -групи. Приклад гомологічного ряду: $CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}$.

Номенклатура. Вживають такі загальні

назви насичених ациклічних вуглеводнів: алкани, парафіни, насичені аліфатичні вуглеводні. Наведемо назви окремих сполук:

Метан	CH_4	Гексан	C_6H_{14}
Етан	C_2H_6	Гептан	C_7H_{16}
Пропан	C_3H_8	Октан	C_8H_{18}
Бутан	C_4H_{10}	Нонан	C_9H_{20}
Пентан	C_5H_{12}	Декан	$C_{10}H_{22}$

Ізомерія. В гомологічному ряду алканів спостерігається структурна ізомерія — ізомерія вуглецевого ланцюга, зумовлена різним порядком сполучення атомів вуглецю. Метан, етан і пропан ізомерів не мають. Бутан існує у вигляді двох ізомерів, пентан — трьох (табл. 52). Зі збільшенням числа атомів вуглецю в молекулі число можливих ізомерів зростає. Гексан існує у вигляді п'яти ізомерів, декан — сорок і семи.

Таблиця 52. Ізомери алканів

Назва		Формула	
тривіальна	міжнародна	емпірична	структурна
<i>n</i> -Бутан, нормальний бутан	Бутан	C_4H_{10}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$
Ізобутан	2-Метилпропан	C_4H_{10}	$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$
<i>n</i> -Пентан	Пентан	C_5H_{12}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
Ізопентан	2-Метилбутан	C_5H_{12}	$\begin{array}{c} CH_3-CH-CH_2-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$
Неопентан	2,2-Диметилпропан	C_5H_{12}	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ CH_3-C-CH_3 \\ \\ CH_3 \end{array}$

Електронна будова. В молекулах алканів усі атоми зв'язані σ -зв'язками, в утворенні яких беруть участь гібридні sp^3 -орбіталі (рис. 19). Витягнута грушоподібна форма цих орбіталей забезпечує більше перекривання їх з орбіталами атомів, що приєднуються до вуглецю і цим стабілізують молекулу. Гібридні sp^3 -орбіталі, перекриваючись з s -орбіталами атомів водню або sp^3 -орбіталами сусідніх атомів вуглецю, утворюють міцну тетраедричну структуру з чотирма σ -зв'язками, напрямленими під кутом $109^\circ 28'$ один до одного (рис. 20).

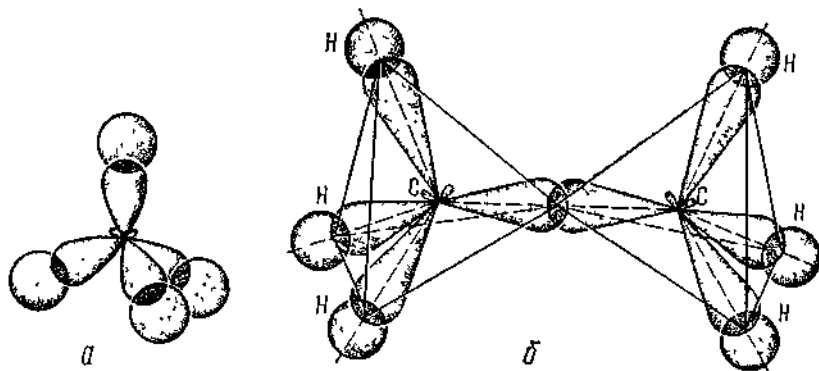


Рис. 20. Утворення зв'язків
 а — в молекулі метану; б — в молекулі етану

Таблиця 53. Фізичні властивості алканів

Назва алкана	Формула	Агрегатний стан за нормальних умов	Температура, °C	
			плавлення	кипіння
Метан	CH_4	Газ	-189,5	-161,4
Етан	C_2H_6	»	-183,0	-88,6
Пропан	C_3H_8	»	-189,9	-42,4
Бутан	C_4H_{10}	»	-138,3	-0,5
Ізобутан	C_4H_{10}	»	-159,4	-11,7
Пентан	C_5H_{12}	Рідина	-129,7	+36,0
Гексан	C_6H_{14}	»	-94,3	+68,7
Гексадекан	$\text{C}_{16}\text{H}_{34}$	Тверда речовина	+18,2	+270,0

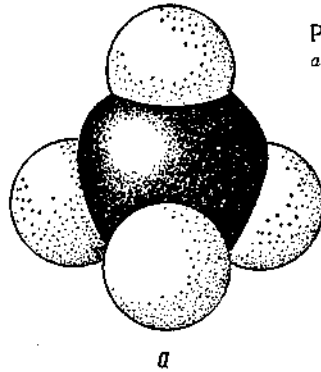


Рис. 21. Моделі молекул:
а — метан; б — етан

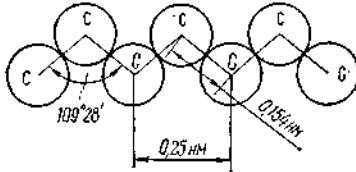
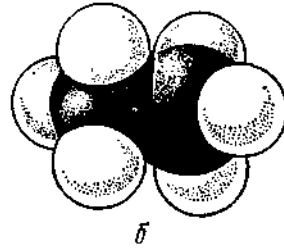


Рис. 22. Зигзагоподібна форма вуглецевих ланцюгів

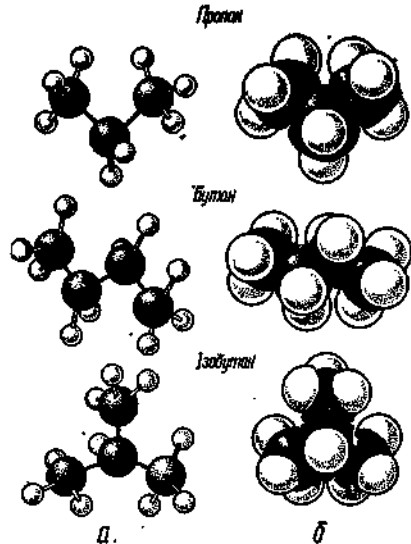


Рис. 23. Моделі молекул вуглеводнів:
а — кулестержневі; б — за Стьюартом

Молекула метану має форму тетраедра (рис. 21, а). Молекула етану C_2H_6 містить сім σ -зв'язків: один зв'язок sp^3-sp^3 (C—C) і шість sp^3-s (C—H). Вона утворена двома вуглецевими тетраедрами (рис. 21, б). В інших алканів вуглецевий ланцюг має зигзагоподібну просторову конфігурацію (рис. 22, 23). Молекули алканів неполярні.

Поширення в природі. Алкани є досить поширеними природними сполуками. Вони містяться в нафті, природних і супутних газах.

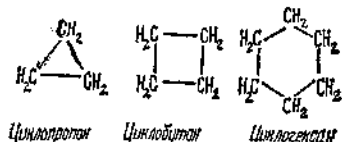
Фізичні властивості. Температури плавлення та кипіння вуглеводнів підвищуються зі збільшенням числа атомів вуглецю в молекулі (табл. 53). Це явище можна пояснити так. Сили міжмолекулярного притягання неполярних молекул вуглеводнів слабкі. З подовженням вуглецевого ланцюга вони збільшуються. Поряд з цим, ізомери з більш розгалуженим ланцюгом мають менші температури плавлення та кипіння.

Усі алкани легші за воду і як неполярні сполуки не розчиняються в ній.

Хімічні властивості. Алкани хімічно інертні, оскільки всі валентності в їх молекулах насичені. Докладно їх хімічні властивості буде розглянуто на прикладі метану CH_4 .

22.3. НАСИЧЕНІ АЛІЦИКЛІЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

Циклоалкани — насичені вуглеводні з замкненим ланцюгом. Загальна формула гомологічного ряду циклоалканів — C_nH_{2n} :

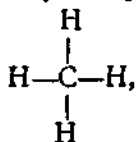


Вживають ще такі їх назви: циклоалкани, циклопарафіни, нафтени, поліметилени, циклани. Назви циклоалканів утворюють від відповідних алканів додаванням префікса цикло-

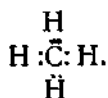
Циклогексани були добуті з бакінської нафти і докладно вивчені російським вченим В. Марковниковим. За хімічними властивостями циклоалкани, які мають більше чотирьох атомів вуглецю, подібні до парафінових вуглеводнів: горючі, хімічно малоактивні, вступають у реакції заміщення з галогенами.

22.4. МЕТАН

Молекулярна формула метану CH_4 , структурна



електронна



Класифікація. Метан — найпростіший представник алканів. Він не має ізомерію. Будова його молекули наведена раніше (п. 22.2).

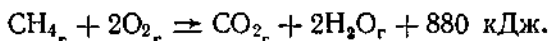
Поширення в природі. Метан є головною складовою частиною природного газу (90—98%). Багато його міститься в газах, які виділяються під час добування та переробки нафти, сухої перегонки деревини, торфу та кам'яного вугілля.

Метан часто називають болотним, або рудниковим газом, оскільки він утворюється в болотах під час гниття рослинних решток без доступу повітря, а також у процесі повільного розкладу кам'яного вугілля під землею.

Фізичні властивості. Метан — це газ без запаху та кольору, легший за повітря, малорозчинний у воді.

Хімічні властивості. Метан, як і всі алкани, хімічно малоактивний — він не вступає в реакції приєднання, не взаємодіє з розчинами перманганату калію та лугів, бромною водою та холодною концентрованою сірчаною кислотою. Реакції окислення метану відбуваються лише за високої температури.

Горіння. Метан горить блідим синюватим полум'ям:

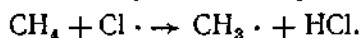


У результаті реакції виділяється велика кількість тепла, тому метан застосовують як горючий газ. Суміші метану з киснем у об'ємному співвідношенні 1 : 2 або з повітрям у об'ємному співвідношенні 1 : 10 є вибухонебезпечними.

Розклад. Під час сильного нагрівання (1000 °С) метан розкладається на вуглець і водень:

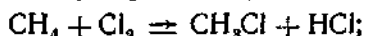


Реакції заміщення. Метан вступає в реакції заміщення з галогенами, розведеною азотною та концентрованою сірчаною кислотами під час нагрівання. Галогенування відбувається поступово на світлі. Під дією кванта світла у молекулі галогену, наприклад хлору, розривається ковалентний зв'язок. Внаслідок цього утворюються вільні радикали хлору $\text{Cl}\cdot$, які мають непарний електрон і підвищену кінетичну енергію: $\text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{Cl}\cdot$. У результаті їх взаємодії з вуглеводнем виникають вільні вуглеводневі радикали:

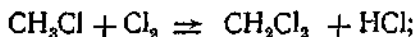


Ці радикали, в свою чергу, вступають у реакцію з молекулами хлору, утворюючи вільні радикали хлору $\text{CH}_3\cdot + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}\cdot$ і т. д. Хімічні реакції, в яких активна частка (вільний радикал, атом або збуджена молекула) спричинює велику кількість (лан-

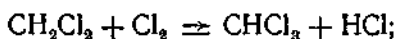
цю) перетворень вихідних молекул внаслідок виникнення активної частки в кожному елементарному акті реакції, називають ланцюговими. За відкриття механізму ланцюгових реакцій російський вчений М. Семенов (1901—1969) був удостоєний у 1958 р. Нобелівської премії. Ці реакції закінчуються утворенням суміші галогенопохідних:



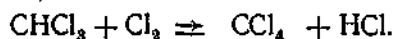
Хлорметан
(хлористий метил)



Дихлорметан
(хлористий метилен)

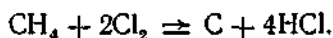


Трихлор-
метан
(хлороформ)

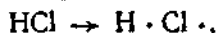
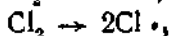
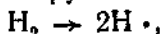


Тетрахлорид
вуглецю
(чотирьох-
ристий
вуглець)

Під дією ультрафіолетового опромінення суміші метану з хлором відбувається вибух за схемою:



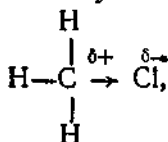
Способи розриву хімічних зв'язків. Розрізняють два способи розриву хімічних зв'язків: *гомолітичний* та *гетеролітичний*. Гомолітичний супроводжується розривом спільної електронної пари та виникненням радикалів — атомів чи груп атомів з неспареним електроном:



Під час гетеролітичного розриву зв'язку електронна пара переходить до будь-якого атома і утворюються іони протилежного знаку:



Індукційний ефект. Електронна будова галогенопохідних ряду метану характеризується певними особливостями. Молекули CH_3Cl , CH_2Cl_2 , CHCl_3 (на відміну від CH_4) полярні внаслідок зміщення електронної густини в бік більш електронегативних атомів хлору:



де $\delta+$ (дельта плюс), і $\delta-$ (дельта мінус) — часткові заряди атомів.

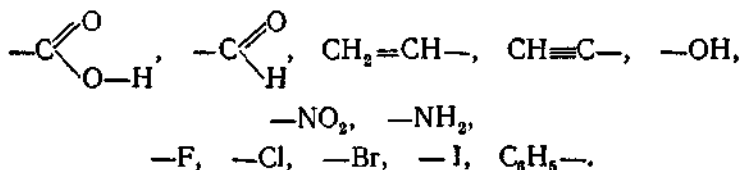
Зміщення електронної пари впливає не лише на атоми, які вона в'єднує (С і Cl), але й на ті, які знаходяться далі в ланцюзі (H):



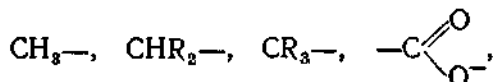
Тому в CH_3Cl атоми водню заміщуються на атоми хлору легше, ніж у CH_4 . *Здатність атома або групи атомів спричинювати в ланцюзі зміщення електронної густини σ -зв'язку, називають індукційним ефектом.*

Індукційний ефект вважається *негативним*, якщо атом або радикал притягує електрони сусіднього атома, *позитивним* — якщо відштовхує їх від себе.

Негативний індукційний ефект виявляють групи



Позитивний —

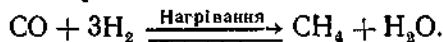


а також атоми металів.

Одержання. Метан у промисловості добувають такими способами: в результаті реакції водню та графіту за температури $500^\circ C$ та наявності каталізатора (нікелю):

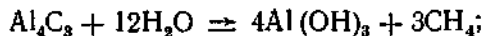


внаслідок взаємодії водню та оксиду вуглецю (II), які входять до складу водяного газу:

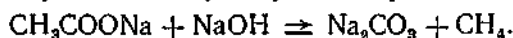


Останнім способом можна добути також інші алкани.

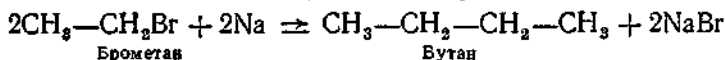
У лабораторних умовах метан добувають таким чином: взаємодією карбіду алюмінію з водою:



нагріванням суміші ацетату натрію з гідроксидом натрію:

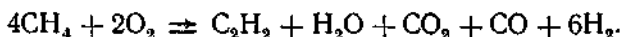


Інші алкани можна одержати в результаті взаємодії металічного натрію та галогенопохідних вуглеводнів (реакція Вюрца):

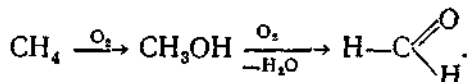


Використання метану та інших алканів. Метан є сировиною для виробництва хімічних продуктів. Так, неповним окисленням метану

при 500 °С добувають ацетилен:



З метану одержують також метиловий спирт і формальдегід:



Метан, ацетилен, формальдегід, метиловий спирт є сировиною для багатьох хімічних виробництв. Окисленням вищих алканів, які містять 20—25 атомів вуглецю, одержують синтетичні жирні кислоти з різною довжиною ланцюга вуглецевих атомів. Ці кислоти використовують для виробництва мила, різних миючих засобів, лаків, емалей, мастила. Алкани застосовують як паливо.

22.5. ЕТИЛЕНОВІ ВУГЛЕВОДНІ

Вуглеводні, в молекулах яких атоми вуглецю зв'язані між собою кратними (подвійними або потрійними) зв'язками, називають ненасиченими.

Найважливішими ненасиченими вуглеводнями є етиленові (містять один подвійний зв'язок), дієнові (два подвійних зв'язки); ацетиленові (один потрійний зв'язок).

Визначення. Етиленові вуглеводні — це ненасичені аліфатичні вуглеводні з одним подвійним зв'язком. Вони утворюють гомологічний ряд із загальною формулою C_nH_{2n} .

Номенклатура. Вживаються такі загальні назви етиленових вуглеводнів: алкени, олефіни. Назви окремих алкенів утворюють з назви

Таблиця 54. Алкени

Назва		формула	
тривіальна	міжнародна	емпірична	структурна
Етилен	Етен	C_2H_4	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$
Пропілен	Пропен	C_3H_6	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$
Бутілен	Бутен-1	C_4H_8	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Амілен	Пентен-1	C_5H_{10}	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Гексилен	Гексен-1	C_6H_{12}	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3$
Гептилен	Гептен-1	C_7H_{14}	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3$
Октилен	Октен-1	C_8H_{16}	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$
Нонілен	Нонен-1	C_9H_{18}	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$
Децилен	Децен-1	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3$

відповідного алкану заміною суфікса -ан на -ен. Нумерацію атомів вуглецю слід починати з кінця, до якого ближче подвійний зв'язок (табл. 54).

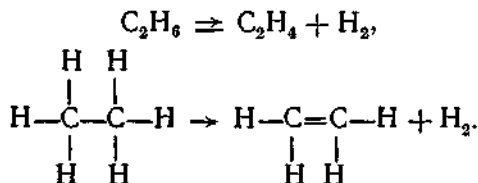
Ізомерія. У алкенів спостерігається структурна, міжгрупова та просторова (стерео) ізомерія. Структурна ізомерія обумовлена розгалуженням вуглецевого скелета (бутен-1 і 2-метил-пропен) і різним положенням подвійного зв'язку (бутен-1, бутен-2). Міжгрупова ізомерія спостерігається з циклопарафінами (циклогексан і гексен). Просторова — геометрична цис- і трансізомерія спричинена неоднаковим

Таблиця 55. Ізомери алкенів

Назва		Структурна формула
тривіальна	міжнародна	
Бутилен	Бутен-1	${}^1\text{CH}_2=\text{C}^2\text{H}-\text{C}^3\text{H}_2-\text{C}^4\text{H}_3$
Ізобутилен	2-Метил-пропен	${}^1\text{CH}_2=\text{C}^2(\text{CH}_3)-\text{C}^3\text{H}_3$
Ізобутилен	Бутен-2	${}^1\text{CH}_3-\text{C}^2\text{H}=\text{C}^3\text{H}-\text{C}^4\text{H}_3$
Ізобутилен	<i>цис</i> -Бутен-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \quad \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$
Ізобутилен	<i>транс</i> -Бутен-2	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \quad \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \quad \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \quad \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$

просторовим положенням різних замісників щодо подвійного зв'язку (*цис*- і *транс*-бутен-2). Бутен-1 і 2-метил-пропен-1 стереоізомерів не мають (табл. 55).

Будова молекул. Під час сильного нагрівання від насичених вуглеводнів (алканів) відщеплюються атоми водню і утворюються ненасичені вуглеводні (алкени):



Ці перетворення супроводжуються зменшенням відстані між атомами вуглецю від 0,154 нм (в етані) до 0,133 нм (в етені). Таке явище пояснюється меншою силою відштовхування ядер атомів вуглецю в етені порівняно з етаном, оскільки в утворенні подвійного зв'язку беруть

участь чотири електрони, а одинарного — два. Тому густина електронного заряду між ядрами атомів вуглецю в етилені більша, ніж в етані. Кут між зв'язками теж змінюється від $109^{\circ} 28'$ — в етані до 120° — в етені (рис. 24).

Сучасна теорія будови речовини пояснює ці явища таким чином. Між атомами вуглецю в етилені утворюється π -зв'язок за рахунок

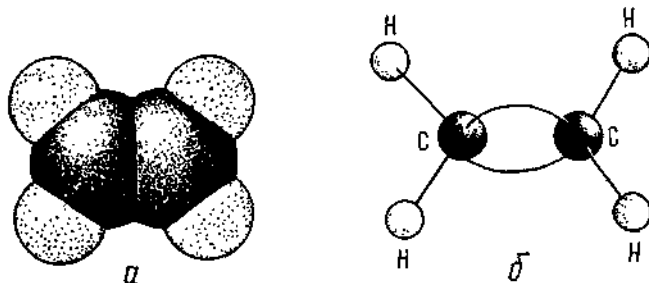


Рис. 24. Моделі молекули етену:
а — за Стюартом; б — кулестержнева

p -електронів двох вуглецевих атомів, від яких відщепилися атоми водню (п. 6.2). Таким чином, атоми вуглецю в молекулі етилену зв'язані подвійним зв'язком, який складається з одного σ -зв'язку і одного π -зв'язку.

Зазначена зміна кутів між зв'язками відбувається внаслідок sp^2 -гібридизації. На відміну від етану в етені гібридизуються s -орбіталь і дві p -орбіталі (p_x і p_y) кожного атома вуглецю. Третя p_z -

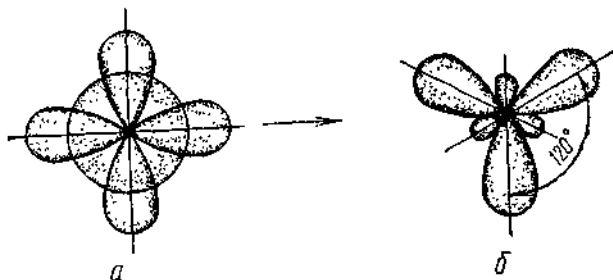


Рис. 25. sp^2 -Гібридизація:
а — ($s + p + p$)-орбіталі; б — три sp^2 -орбіталі

орбіталь утворює π -зв'язок, має в площині σ -зв'язків мінімальну електронну густина і в гібридизації участі не бере. В результаті sp^2 -гібридизації в етені кожен атом вуглецю утворює по три гібридні sp^2 -орбіталі, які знаходяться в одній площині під кутом 120° (рис. 25). Ці гібридні sp^2 -орбіталі кожного атома вуглецю беруть участь в утворенні одного σ -зв'язку між атомами вуглецю та двох σ -зв'язків з

s-орбітальми атомів водню. Тому всі шість атомів молекули етену з їх σ -зв'язками розташовані в одній площині, а π -зв'язок — у площині, перпендикулярній до неї. π -Зв'язок стабілізує молекулу етилену.

Вільне обертання атомів вуглецю, зв'язаних між собою подвійним зв'язком, неможливе, оскільки має супроводжуватися розривом

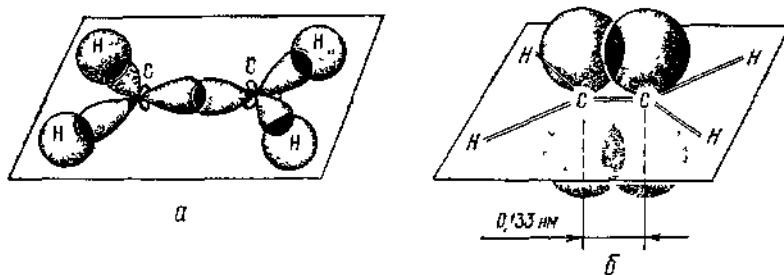


Рис. 26. Електронна будова молекул етену:
 а — утворення σ -зв'язків; б — утворення π -зв'язку

π -зв'язку, тобто затратаю енергії. Тому в молекулах з подвійним зв'язком, наприклад у бутені, спостерігається стереоізомерія.

Таким чином, молекула етилену містить усього шість зв'язків: п'ять σ -зв'язків (один $sp^2 - sp^2$ між атомами вуглецю, чотири $sp^2 - s$ між атомами вуглецю та водню) і один π -зв'язок $p - p$ між атомами вуглецю (рис. 26).

Таблиця 56. Температура плавлення та кипіння алкенів

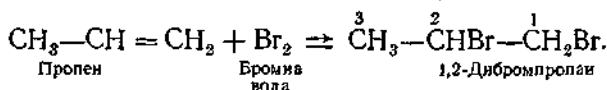
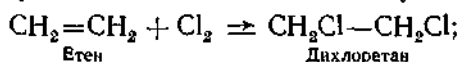
Назва	Формула	Температура, °C	
		плавлення	кипіння
Етен	$CH_2=CH_2$	-169,4	-102,0
Пропен	$CH_3-CH=CH_2$	-185,0	-47,7
Бутен-1	$CH_3-CH_2-CH=CH_2$	-139,3	-6,3
<i>цис</i> -Бутен-2	$\begin{array}{c} CH_3 \quad \quad CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C=C \\ \diagup \quad \diagdown \\ H \quad \quad H \end{array}$	-138,9	-37,0
<i>транс</i> -Бутен-2	$\begin{array}{c} H \quad \quad CH_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ C=C \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \quad H \end{array}$	-105,5	-0,9

Фізичні властивості. Нижчі алкени — гази, алкени від C_6 до C_{14} — рідини, вищі алкени — тверді речовини (табл. 56). Усі алкени практично нерозчинні у воді, частково розчинні у спиртах.

Хімічні властивості. Алкени хімічно активніші за алкани. Це пояснюється меншою міцністю π -зв'язку внаслідок перекривання електронних пар поза площиною молекули. У хімічну реакцію в пер-

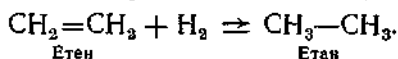
шу чергу вступають атоми вуглецю, які зв'язані подвійним зв'язком. Тому для алкенів характерні реакції приєднання, що відбуваються за іонним механізмом.

Реакції приєднання. Галогенування:



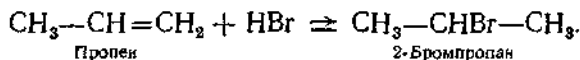
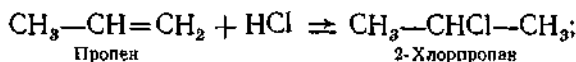
У результаті реакції бромна вода знебарвлюється. Цю реакцію використовують для якісного визначення алкенів.

Гідрування (гідрогенізація):

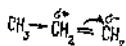


Реакція відбувається за наявності каталізаторів — платини, паладію, нікелю та інших металів.

Приєднання галогеноводнів:

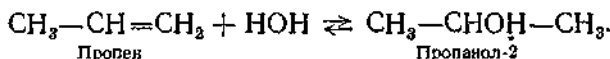
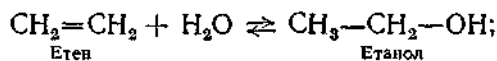


Згідно з правилом Марковникова, під час приєднання до алкенів речовин, які містять рухливий водень, він сполучається з найбільш гідрогенізованим атомом вуглецю, а залишок молекули — з найменш гідрогенізованим. Сучасна теорія будови речовини пояснює це явище таким чином: радикал CH_3 — виявляє позитивний індукційний ефект (відштовхує від себе електронну пару), а радикал $-\text{CH}=\text{CH}_2$, який називається вініл,— негативний індукційний ефект (притягує електронну пару). У результаті подвійний несиметричний зв'язок у пропені частково поляризується:



Тому катіон H^+ приєднується до атома вуглецю з підвищеною електронною густиною, тобто з частково негативним зарядом, а аніон (Cl^- , Br^-) — до сусіднього атома вуглецю.

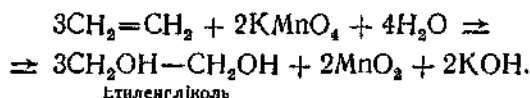
Гідратація:



Ця реакція відбувається згідно з правилом Марковникова. Вона є оборотною. За високих тиску і температури та наявності каталіза-

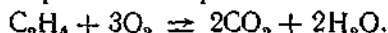
тора (фосфорної кислоти) добувають спирт. Під час нагрівання спирту з концентрованою сірчаною кислотою одержують алкен.

Окислення. Алкени легко окислюються. Водний розчин перманганату калію KMnO_4 окислює етилен до етиленгліколю:

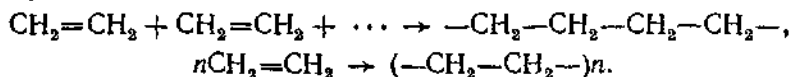


Цю реакцію, як і реакцію з бромною водою, використовують для якісного визначення алкенів.

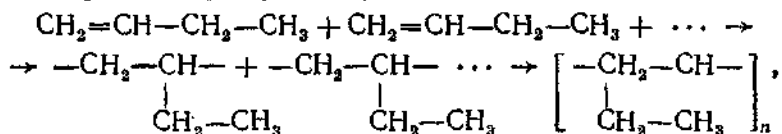
У кисні та на повітрі алкени горять світлим полум'ям:



Полімеризація. Алкени, як і інші ненасичені сполуки, вступають у реакцію полімеризації. *Полімеризацією* називається реакція послідовного сполучення однакових молекул у більшій за розміром. У результаті полімеризації утворюються молекули полімера (високомолекулярні сполуки). Так, за підвищеної температури та тиску (близько 151987 кПа) етилен полімеризується в поліетилен. Молекули етилену з'єднуються в місці розриву подвійного зв'язку:



Полімеризація бутену-1 відбувається за схемою:



де n — ступінь полімеризації. Ступінь полімеризації — змінна величина. Тому молекулярна маса полімеру — це середня величина молекулярних мас різних його молекул.

Полімерами називаються речовини, молекули яких (макромолекули) складаються з великої кількості груп атомів (структурних ланок), з'єднаних між собою хімічними зв'язками. До полімерів належать поліетилен і полібутилен. Низькомолекулярні сполуки, молекули яких взаємодіють між собою або з молекулами інших сполук з утворенням полімерів є мономерами. Так, етилен і бутилен — мономери.

Полімеризація відбувається за різних умов — за звичайної чи підвищеної температури, великого тиску, під дією ультрафіолетового або радіоактивного опромінення, за наявності каталізаторів.

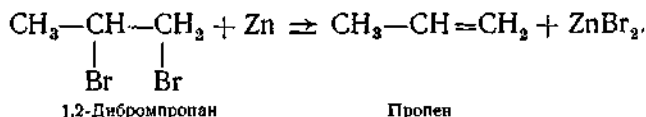
Полімери легкі, стійкі до впливу води, кислот, лугів, механічних пошкоджень, не проводять електричний струм (діелектрики), водо- та газотривкі, термопластичні. Термопластичність — властивість тіл змінювати форму на нагрітому стані під дією зовнішніх сил і зберігати її форму у разі охолодження. Ці властивості пояснюються їх

будовою та сильною міжмолекулярною взаємодією. За своєю геометричною формою полімери бувають лінійні, розгалужені та просторові (рис. 27).

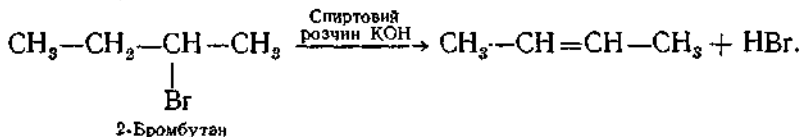
Полімери широко використовуються в науці та техніці. З поліетилену та поліпропілену виготовляють ізоляційні оболонки електричних дротів, кабелів, пакувальний матеріал, тару (пляшки, мішки), пробки, посуд, деталі машин, труби, лабораторний посуд, іграшки. З поліпропиленового волокна роблять тканини (подібні до вовни, шовку, льону, бабовни), сітки, канати тощо.

Одержання алкенів. Кратний зв'язок утворюється під час відщеплення будь-яких атомів від насичених вуглеводів. На цьому принципі ґрунтуються такі способи добування алкенів.

1. Відщеплення галогенів від дигалогенопохідних, в яких атоми галогену розміщені біля сусідніх атомів вуглецю:

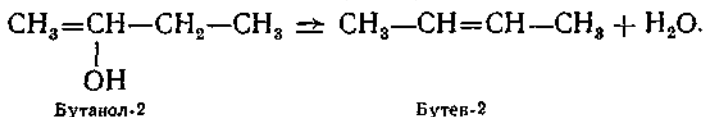


2. Відщеплення галогеноводнів від галогенопохідного:



Як видно з рівняння, атом водню відщеплюється від менш гідрогенованого атома вуглецю. Це правило сформулював російський хімік О. Зайцев (1841—1910) в 1875 р.

3. Відщеплення води від спиртів (дегідратація):



Реакція відбувається за правилом Зайцева за температури 350—500 °С і наявності каталізаторів (Al₂O₃) або зневоджуючих засобів (концентрована H₂SO₄, ZnCl₂).

4. Відщеплення водню від алканів (дегідрування, дегідрогенізація):

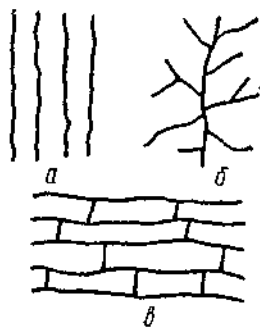
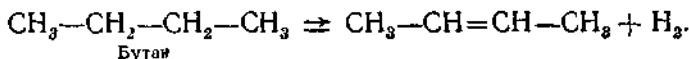


Рис. 27. Геометрична форма макромолекул полімерів:
а — лінійна; б — розгалужена; в — просторова

Реакція відбувається згідно з правилом Зайцева за температури 450—650 °С і наявності каталізатора (Cr_2O_3 , Al_2O_3 + KOH).

Крекінг і піроліз нафтопродуктів. Крекінг — високотемпературна переробка нафти, під час якої в результаті розщеплення речовини з більшою молекулярною масою утворюються речовини з меншою молекулярною масою.

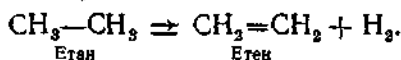
Піроліз — високотемпературна переробка органічних сполук, яка включає кілька процесів — крекінг, дегідрогенізацію, полімеризацію та ін.

Під час високотемпературного крекінгу (700 °С) утворюються гази, які містять 43 % ненасичених вуглеводнів:

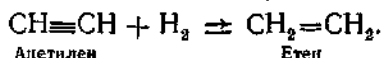


Одержання етилену. В промисловості застосовують два способи добування цієї речовини:

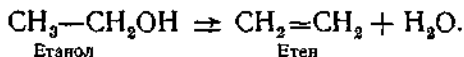
1) дегідрування етану:



2) часткова гідрогенізація ацетилену:



У лабораторії етилен добувають дегідратацією етанолу за наявності концентрованої сірчаної кислоти:



Використання. Етилен — є важливою сировиною для сучасної органічної технології. Майже половина його використовується у виробництві поліетилену, решта — для синтезу етанолу, хлоретану, вінілхлориду, стиролу та ін. Етен прискорює дозрівання фруктів.

22.6. ДІЄНОВІ ВУГЛЕВОДНИ

Визначення. Дієнові вуглеводні — сполуки з двома подвійними зв'язками. Вони утворюють гомологічний ряд вуглеводів, склад яких описується загальною формулою C_nH_{2n} , де $n \geq 4$.

Номенклатура. Вживається ще така загальна назва дієнових вуглеводнів: алкадієни. Назви окремих речовин утворюються додаванням до назви алканів закінчення -дієн (табл. 57).

Ізомерія. Для алкадієнів характерна структурна ізомерія (обумовлена положенням подвійних зв'язків або розгалуженням ланцюга вуглецевих атомів) і стереоізомерія. Ізомерія бутадієну-1,2, бутадієну-1,3, пентадієну-1,2, пентадієну-1,3 і пентадієну-1,4 спричинені

Таблиця 57. Ізомери

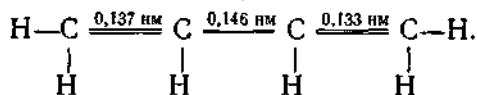
формула		Міжнародна назва
емпірична	структурна	
C_3H_4	$CH_2=C=CH_2$	Пропадієн
C_4H_6	$CH_2=C=CH-CH_3$	Бутадієн-1,2
	$CH_2=CH-CH=CH_2^*$	Бутадієн-1,3
C_5H_8	$CH_2=C=CH-CH_2-CH_3$	Пентадієн-1,2
	$CH_2=CH-CH=CH-CH_3$	Пентадієн-1,3
	$CH_2=CH-CH_2-CH=CH_2$	Пентадієн-1,4
	$CH_2=C(CH_3)-CH=CH_2^{**}$	2-Метил-бутадієн-1,3

* Тривіальна назва — дивініл, ** — ізопрен.

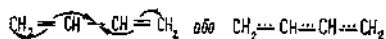
на зміною положення подвійних зв'язків, а 2-метилбутадієну-1,3-розгалуженням вуглецевого ланцюга.

Будова молекули. Взаємне розміщення подвійних зв'язків може бути різним (див. табл. 57). Велике практичне значення мають алкадієни, в молекулах яких подвійні зв'язки розділені простим зв'язком (вуглеводні з спряженою системою подвійних зв'язків). Найважливішими з них є дивініл та ізопрен (див. табл. 57).

У молекулі дивінілу всі атоми розміщені в одній площині:



Як бачимо, простий зв'язок (між другим і третім атомами вуглецю) розміщений між подвійними, має довжину 0,146 нм. За довжиною він посідає проміжне положення між простим в алканах (0,154 нм) і подвійним в алкенах (0,133 нм). Це обумовлено тим, що хмари p -електронів, розташовані перпендикулярно до площини молекул, взаємодіють між собою і утворюють спільну π -електронну хмару (рис. 28). Цей процес називається спряженим і призводить до вирівнювання зв'язків:

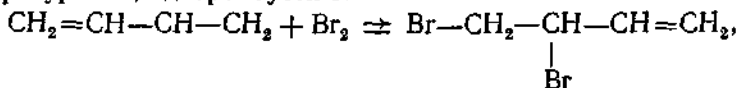


Фізичні властивості. Дивініл — безбарвний газ, кипить за температури -5°C . Ізопрен — безбарвна рідина, температура кипіння 34°C .

Хімічні властивості. Реакція приєднання. Алкадієни, як і алкени, вступають у реакції приєднання з галогенами (знебарвлю-

ють бромну воду) і галогеноводнями. Але реакції приєднання у вуглеводнів зі спряженими подвійними зв'язками мають свої особливості.

Залежно від умов можуть утворюватися різні продукти: за низьких температур — 3,4-дибромбутен-1:



за високих — 1,4-дибромбутен-2:

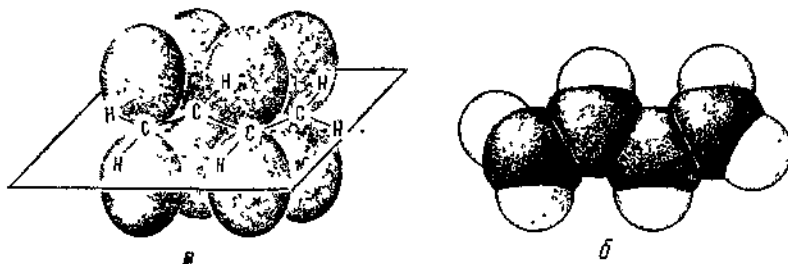
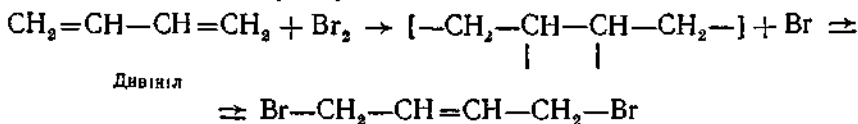


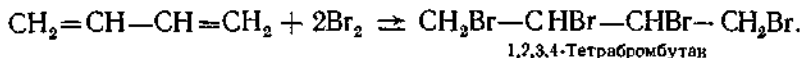
Рис. 28. Молекула бутадієну:

a — розташування *p*-електронних хмар, *б* — модель молекули за Спюартом

За високих температур у молекулі алкадієну одночасно розриваються два подвійних зв'язки і приєднуються до першого і четвертого атомів вуглецю, а між другим і третім утворюється подвійний зв'язок.

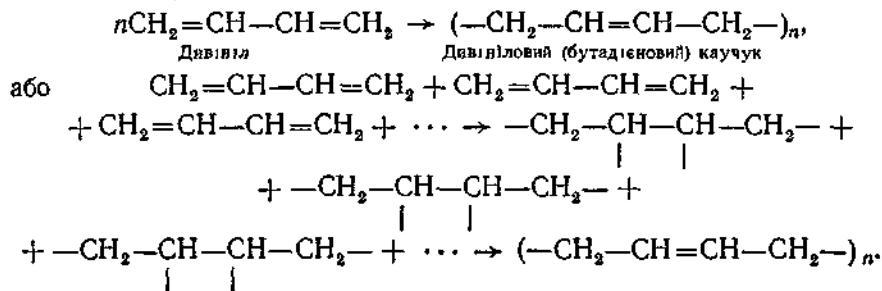
Таким чином, в результаті реакції приєднання в молекулі вуглеводню переміщується подвійний зв'язок.

У разі надлишку броду відбувається повне насичення вуглеводню:

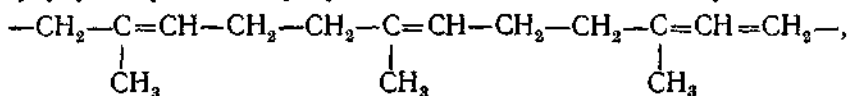


1,2,3,4-Тетрабромбутан

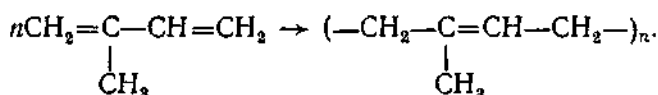
Полімеризація. Алкадієни досить легко полімеризуються. Внаслідок цього утворюються каучукоподібні полімери:



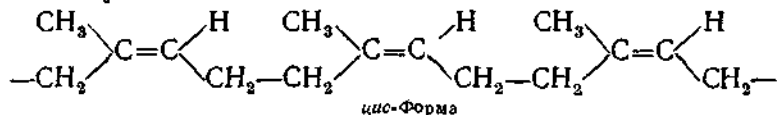
Натуральний каучук. Натуральний каучук — високоеластичний матеріал рослинного походження. Його добувають з латексу — молочного соку деяких тропічних рослин, наприклад гевеї. Батьківщиною гевеї є Бразилія. Латекс є водним колоїдним розчином каучуку. Під час нагрівання або дії кислоти він коагулює. Каучук, який утворюється, відокремлюють від рідини та сушать. Розчиняється каучук у бензині, бензолі та сірковуглеці. Найважливіші властивості каучуку — еластичність і водо- та газонепроникність. Натуральний каучук є природним полімером ізопрену. Це високомолекулярний ненасичений вуглеводень, склад якого описується формулою $(C_5H_8)_n$, де n дорівнює в середньому 2500. Молекулярна маса природного каучуку становить приблизно 150 000—500 000. Під час утворення молекул каучуку ізопрен полімеризується в довгі ланцюги такої будови:



або



Макромолекула каучуку має лінійну структуру, як і поліетилен, однак характеризується набагато більшою еластичністю. Ця властивість каучуку пояснюється так. Молекули натурального каучуку мають стереорегулярну будову — метиленові групи $-CH_2-$ знаходяться в *цис*-положенні, тобто розташовані з одного боку від подвійного зв'язку:



Стереорегулярна будова полімерів — це закономірне чергування в їх макромолекулах ланок однакової або різної конфігурації.

Молекули каучуку не витягнуті в лінію, а сильно вигнуті, ніби зігнуті в клубки. Під час розтягування вони розпрямляються і шматок каучуку стає довшим. Якщо навантаження зняти, внаслідок внутрішнього теплового руху ланок молекули повертаються до попереднього стану — розміри каучуку зменшуються.

Синтетичні каучуки. Природних ресурсів каучуку недостатньо для задоволення швидко зростаючих потреб промисловості. Тому виникла необхідність його штучного добування.

Колишній Радянський Союз — перша країна світу, в якій було розпочато виробництво синтетичного каучуку. В 1932 р. вчений С. Лебедев (1874—1934) запропонував метод добування бутадієнового каучуку полімеризацією бутадієну $(CH_2=CH-CH=CH_2)$ за наявності каталізатора — металічного натрію (T 60 °С, p 608—709 кПа). Струк-

Гума — наповнений полімер, що має просторову будову. Гума більш еластична та стійка до зміни температури і дії розчинників (нерозчинна в бензині), ніж невулканізований каучук. Це пояснюється тим, що в гумі між лінійними макромолекулами крім міжмолекулярних сил існують також сили хімічних зв'язків (рис. 29). Каучук з масовою часткою сірки до 32 % називають ебонітом. Ебоніт — тверда речовина, з властивостями ізолятора.



Рис. 29. Будова вулканізованого каучуку

Каучук має таке ж велике народногосподарське значення, як нафта, сталь, кам'яне вугілля. Багато його використовується в автомобільній, авіаційній, електротехнічній промисловості, медицині.

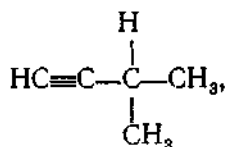
22.7. АЦЕТИЛЕНОВІ ВУГЛЕВОДНИ

Визначення. Ацетиленові вуглеводні — це ненасичені аліфатичні вуглеводні, що мають один потрійний зв'язок. Вони утворюють гомологічний ряд з загальною формулою C_nH_{2n-2} , де $n \geq 2$.

Номенклатура. Вживають таку назву ацетиленових вуглеводнів: алкіни. Назви окремих речовин утворюють з назв алканів заміною суфікса -ан на -ин чи -ін (табл. 58).

Ізомерія. У алкінів (починаючи з бутину) спостерігається структурна ізомерія, обумовлена розгалуженням вуглецевого ланцюга або положенням потрійного зв'язку в ньому. Наприклад, пентин утворює такі ізомери:

пентин-1 $HC \equiv C - CH_2 - CH_2 - CH_3$, 3-метилбутин-1, ізомерія якого спричинена розгалуженням ланцюга вуглецевих атомів



пентин-2, ізомерія якого обумовлена зміною положення потрійного зв'язку: $CH_3 - C \equiv C - CH_2 - CH_3$.

Слід звернути увагу, що у алкінів немає просторових цис- і транс-ізомерів, оскільки не існує двох різних замісників у атома вуглецю, який зв'язаний потрійним зв'язком.

Алкіни, в яких число атомів вуглецю перевищує три, мають ізомери серед алкадієнів.

Будова молекули. Розглянемо будову алкінів на прикладі ацетилену. Відстань між атомами вуглецю в ньому (0,12 нм) менша, ніж в

Таблиця 58 Алкіни

Назва		Формула	
тривіальна	міжнародна	емпірична	структурна
Ацетилен	Етин	C_2H_2	$HC\equiv CH$
Метилацетилен	Пропін	C_3H_4	$HC\equiv C-CH_3$
Етилацетилен	Бутин-1	C_4H_6	$HC\equiv C-CH_2-CH_3$
Пропілацетилен	Пентин-1	C_5H_8	$HC\equiv C-(CH_2)_2-CH_3$
Бутилацетилен	Гексин-1	C_6H_{10}	$HC\equiv C-(CH_2)_3-CH_3$

етилені, кут між зв'язками дорівнює 180° . Молекула ацетилену має лінійну будову (рис. 30).

Атоми вуглецю в ацетилені розташовані ближче, ніж у етилені внаслідок утворення другого π -зв'язку. Вони зв'язані потрійним зв'язком, що складається з одного σ - і двох π -зв'язків, розміщених у взаємно перпендикулярних площинах. Збільшення кута до 180° (в ети-

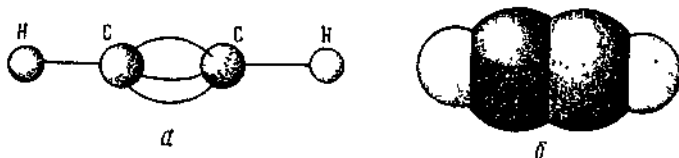


Рис. 30. Моделі молекули етину
а — кулестержнева, б — за Стюартом

лені 120°) відбувається внаслідок sp -гібридизації, в якій на відміну від етилену, беруть участь одна p_x -орбіталь і одна s -орбіталь кожного атома вуглецю.

Електрони p_y і p_z -орбіталей, що утворюють два π -зв'язки, не гібридизуються. У результаті sp -гібридизації в ацетилені кожний атом

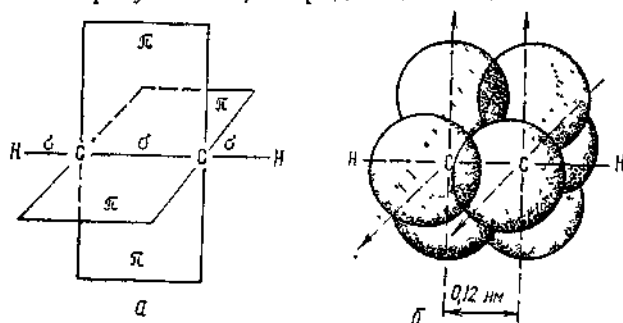


Рис. 31. Електронна будова молекули етину
а — розташування σ -зв'язків, б — розташування π -електронних хмар

вуглецю має дві гібридних *sp*-орбіталі. Ці орбіталі беруть участь в утворенні одного σ -зв'язку між атомами вуглецю і одного σ -зв'язку з *s*-орбітальною атома водню. Молекула ацетилену має п'ять зв'язків: три σ -зв'язки (один *sp-sp* між атомами вуглецю, два *sp-s* між атомами вуглецю та водню) і два π -зв'язки між атомами вуглецю (рис. 31).

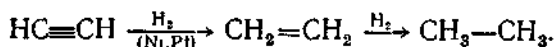
Фізичні властивості. Перші три члени гомологічного ряду алкінів — гази, алкіни від C_4 до C_8 — рідини, наступні — тверді речовини (табл. 59).

Таблиця 59. Температури плавлення та кипіння алкінів

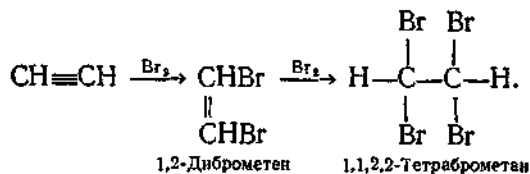
Назва	формула	Температура, °C	
		плавлення	кипіння
Етин	$HC\equiv CH$	-81,8	-83,6
Пропін	$HC\equiv C-CH_3$	-101,5	-23,3
Бутин-1	$HC\equiv C-CH_2-CH_3$	-122,5	+8,6
Пентин-1	$HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$	-98,0	+39,7
Гексин-1	$HC\equiv C-(CH_2)_3-CH_3$	-124,0	+72,0

Хімічні властивості. Хімічні властивості алкінів і алкенів подібні. Для них характерні реакції приєднання, окислення та полімеризації. Однак, на відміну від алкенів, реакція приєднання у алкінів відбувається в дві стадії (спочатку розривається один π -зв'язок і утворюються похідні алкенів, потім другий — утворюються похідні алканів), можливі також реакції заміщення. Розглянемо хімічні властивості алкінів на прикладі ацетилену.

Реакції приєднання. Гідрогенізація. Реакція відбувається у дві стадії — спочатку утворюється етилен, потім — етан):



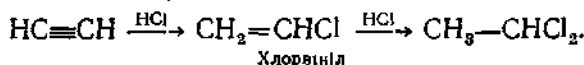
Галогенування. Реакція з бромною водою протікає за звичайних умов, також у дві стадії:



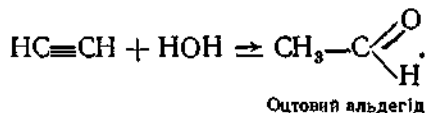
Під час пропускання ацетилену крізь бромну воду вона знебарвлюється. Це — якісна реакція на алкіни і всі ненасичені вуглеводні.

Приєднання галогеноводнів. Реакція відбувається за правилом Марковникова (T 120—180 °C) за наявності катализа-

торів — активованого вугілля або HgCl_2 :

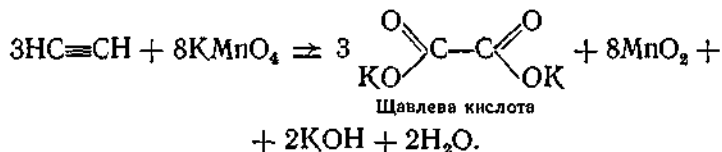


Гідратація. Реакція відбувається за наявності каталізаторів — солей ртуті (II) HgSO_4 , $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$:

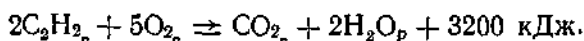


Оцтовий альдегід — важлива хімічна сировина, з нього виробляють пластмасу, етиловий спирт, оцтову кислоту. Реакцію гідратації ацетилену називають реакцією Кучерова на честь російського вченого М. Кучерова, який відкрив її у 1881 р.

Окислення. Ацетилен може окислюватися. Водний розчин перманганату калію KMnO_4 знебарвлюється під час пропускання крізь нього ацетилену:

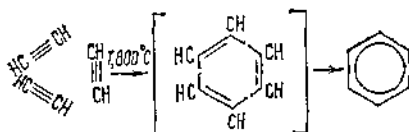


У кисні ацетилен горить сліпучим полум'ям з виділенням великої кількості теплоти:

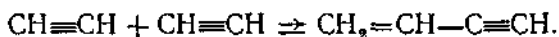


Цю реакцію застосовують для зварювання та різання металів.

Тримеризація. Під час пропускання ацетилену крізь розжарене вугілля ($T 800^\circ\text{C}$) утворюється бензол:



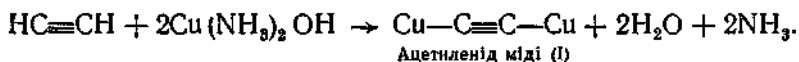
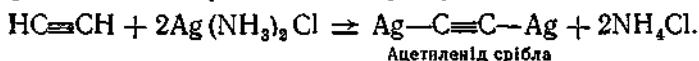
Димеризація. За наявності солей міді (I), які є каталізатором, ацетилен димеризується у вінілацетилен:



Вінілацетилен є важливим проміжним продуктом виробництва хлоропренового каучуку.

Кислотні властивості. На відміну від етану та етилену ацетилен виявляє властивості кислот, атоми водню в ньому можуть заміщуватися на атоми металу. Так, під час пропускання ацетилену крізь

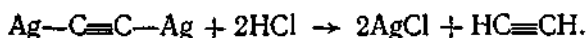
аміачні розчини солей срібла або міді утворюються осаді ацетиленідів:



Ацетиленіди міді та срібла вибухають від удару. Ацетиленідом є також карбід кальцію:



Під дією кислот на ацетиленіди виділяється ацетилен:



Таблиця 60. Характер σ -зв'язків у етані, етилені, ацетилені

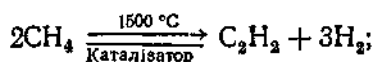
Назва	Формула		Зв'язки C—C	Гібридація орбіталей	Частка викід- них орбіталей в утворенні σ -зв'язку	
	емпірична	структурна			s	p
Етан	C_2H_6	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Один σ	sp^3	25	75
Етилен	C_2H_4	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	Один σ Один π	sp^2	33	67
Ацетилен	C_2H_2	$\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$	Один σ Два π	sp	50	50

Кислотні властивості ацетилену можна пояснити більшою полярністю зв'язків C—H порівняно з етиленом і етаном.

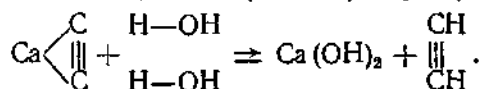
Згідно з сучасною теорією будови речовини, чим більша частка s-орбіталей атома вуглецю в утворенні σ -зв'язку, тим міцніше він притягує до себе електронні пари сусідніх зв'язків, тобто тим полярніший зв'язок C—H (табл. 60). Тому найменша полярність зв'язку C—H в етані, найбільша — в ацетилені.

Одержання ацетилену. У промисловості і в лабораторних умовах ацетилен добувають:

а) з метану:



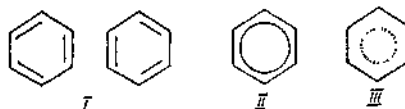
б) з карбіду кальцію (під час розкладу карбіду кальцію водою):



Використання ацетилену. Ацетилен є вихідною речовиною для виробництва багатьох хімічних сполук: етилового спирту, оцтової кислоти, синтетичного каучуку, хлорвінілових і поліхлорвінілових пластмас.

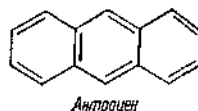
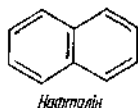
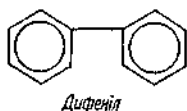
22.8. АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ

Визначення. *Ароматичні вуглеводні — це карбоциклічні вуглеводні, в молекулах яких містяться ядра бензолу C_6H_6 :*



Класифікація. Ароматичні вуглеводні бувають моноциклічними (містять одне бензольне ядро) і поліциклічними (мають кілька ядер бензолу).

У поліциклічних ароматичних вуглеводнях ядра бензолу сполучаються простим зв'язком (дифеніл і його похідні) або мають кілька спільних атомів вуглецю (нафталін, антрацен):


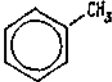
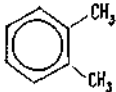
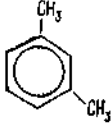

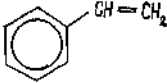


Моноциклічні ароматичні вуглеводні — це гомологи бензолу, у якого один або кілька атомів водню замінені вуглеводневими радикалами R. Їх загальна формула $\text{C}_6\text{H}_{6-n}\text{R}_n$.

Номенклатура. Вживається ще така загальна назва ароматичних вуглеводнів — ацени. Назву ароматичні вони одержали тому, що перші відомі їх представники мали приємний запах. Однак існує багато ароматичних вуглеводнів без запаху. Назви окремих аценів утворюються з назви першого представника їх гомологічного ряду — бензолу.

Ізомерія. У ароматичних вуглеводнів, що містять два або більше замісників у ядрі, можлива ізомерія взаємного положення. У таблиці 61 наведені формули трьох ізомерів ксилолу: *о*-кислолу — замісники знаходяться в положенні 1, 2; *м*-кислолу — в положенні — 1, 3; *п*-кислолу — в положенні — 1, 4.

Таблиця 61. Гомологи бензолу

Назва		Формула	
тривіальна	міжнародна	емпірична	структурна
Бензол	Бензол, бензен	C_6H_6	
Толуол	Метилбензол, метилбензен	$C_6H_5CH_3$	
<i>o</i> -Ксилол (<i>орто</i> -кислол)	1,2-Диметил- бензол	$C_6H_4(CH_3)_2$	
<i>m</i> -Ксилол (<i>мета</i> -кислол)	1,3-Диметил- бензол	$C_6H_4(CH_3)_2$	
<i>p</i> -Ксилол (<i>пара</i> -кислол)	1,4-Диметил- бензол	$C_6H_4(CH_3)_2$	
Стирол	Вінілбензол	$C_6H_5-CH=CH_2$	

Будова молекули. Найпростішим представником аренів є бензол C_6H_6 . Його емпірична формула свідчить, що бензол — дуже ненасичена сполука. У 1865 р. німецький хімік А. Кекуле запропонував структурну формулу цього вуглеводню — шестичленне кільце, в якому чергуються прості та подвійні зв'язки (I).

Проте така формула не пояснює його властивостей. Бензол не виявляє властивостей ненасичених сполук: не знебарвлює бромну воду та розчин перманганату калію; для нього більш характерні реакції

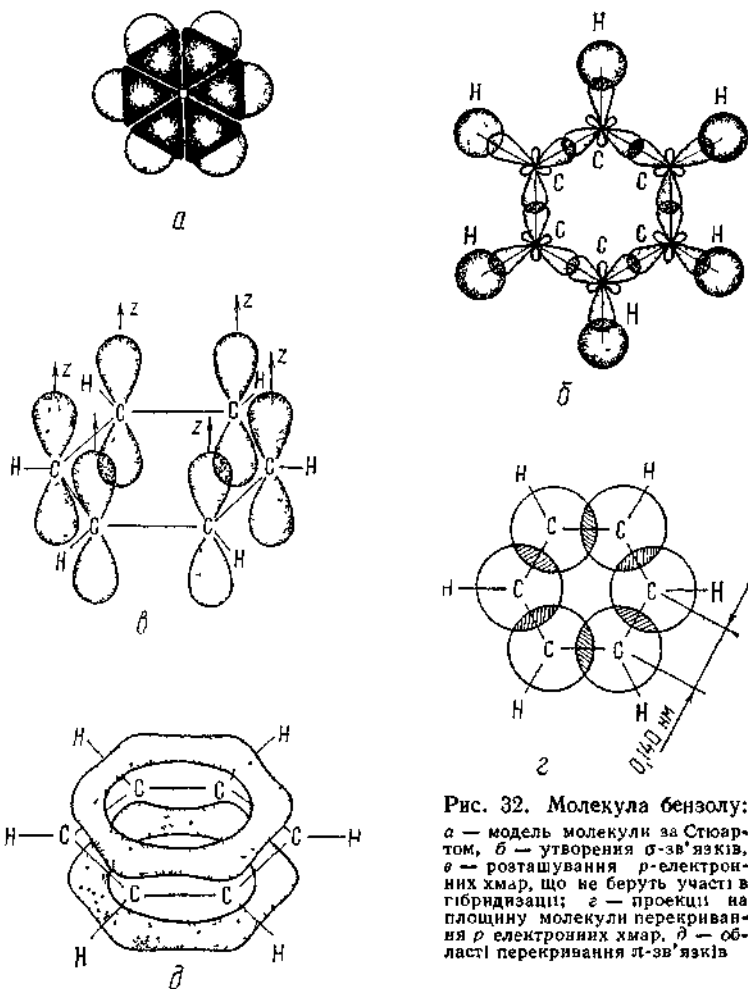


Рис. 32. Молекула бензолу:
 а — модель молекули за Стюартом, б — утворення σ -зв'язків, в — розташування p -електронних хмар, що не беруть участі в гібридизації; г — проєкція на площину молекули перекривання p електронних хмар, д — області перекривання π -зв'язків

заміщення, ніж приєднання. Крім того, всі зв'язки між атомами вуглецю в кільці рівноцінні — їх довжина однакова й дорівнює 0,140 нм (як відомо, довжина простого зв'язку становить 0,154 нм, подвійного — 0,133 нм).

Пояснити такі факти можна за допомогою сучасної теорії будови речовини. Згідно з цією теорією молекула бензолу має форму площинного шестикутника (рис. 32, а). Кожний атом вуглецю в молекулі бензолу перебуває у стані sp^2 -гібридизації. Він зв'язаний з двома сусідніми атомами вуглецю й атомом водню трьома σ -зв'язками. Усі шість атомів вуглецю та σ -зв'язки C—C і C—H лежать в одній площині (рис. 32, б). p -Орбіталь електрона, що не бере участі в гібридизації, має форму ган-

телі і розташована перпендикулярно до площини бензольного кільця (рис. 32, в). Такі *p*-орбіталі сусідніх атомів вуглецю перекриваються над і під площиною кільця (рис. 32, г). У результаті виникає шестиелектронний π -зв'язок, спільний для всіх атомів вуглецю. Дві області великої електронної густини розміщені по обидва боки σ -зв'язків (рис. 32, д). π -Зв'язок обумовлює скорочення відстані між атомами вуглецю.

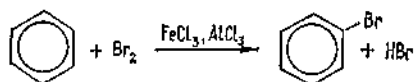
Сучасна структурна формула бензолу — правильний шестикутник з колом у середині — суцільним (II) або пунктирним (III). Проте часто користуються також формулою Кекуле (I)

Поширення в природі. Бензол входить до складу нафти.

Фізичні властивості бензолу. Бензол — безбарвна, легка, вогне-небезпечна рідина з характерним запахом, яка практично не розчиняється у воді. Пара бензолу з повітрям утворює вибухову суміш. Рідкий бензол і його пара отруйні. За звичайних умов більшість ароматичних вуглеводнів — безбарвні рідини, нерозчинні у воді.

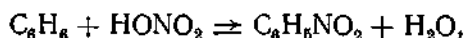
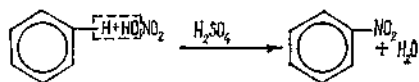
Хімічні властивості бензолу. За хімічними властивостями бензол та інші арени відрізняються від алканів і алкенів. Найхарактернішими для них є реакції заміщення, які відбуваються легше, ніж у алканів.

Реакції заміщення. Галогенування. Це заміщення атомів водню в бензольному кільці галогенами за участю катализаторів (Fe, FeCl₃, AlCl₃):



Бромбензол — безбарвна рідина з температурою кипіння 156 °С, нерозчинна у воді, важча за воду.

Нітрування. Це заміщення атомів водню в бензольному кільці нітрогрупою — NO₂ під дією азотної кислоти (за наявності концентрованої сірчаної кислоти):

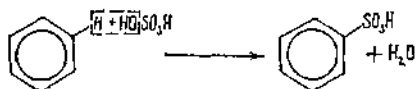
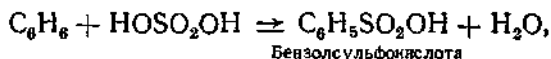


Нітробензол

Нітробензол — рідина світложовтого кольору з температурою кипіння 210 °С, нерозчинна у воді, важча за воду. Має запах гіркого мигдалю, отруйна.

Сульфонування. Це заміщення атомів водню в бензольному ядрі залишком сірчаної кислоти — сульфогрупою — SO₃OH (під дією

сірчаної кислоти):



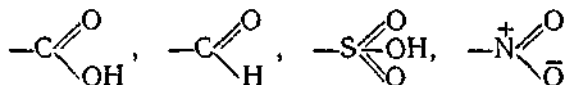
Бензолсульфонкислота — сильна кислота. Вона утворює з металами солі, більшість яких розчинна у воді.

Реакції нітрування та сульфування характерні для ароматичних сполук і мають велике практичне значення, оскільки нітро- та сульфо-похідні є проміжними продуктами багатьох синтезів.

Правила заміщення в бензольному ядрі. Якщо в бензольному ядрі вже є замісник, тоді інший замісник займає положення, яке залежить від характеру першого. Всі замісники за характером їх спрямовуючої (орієнтуючої) дії можна поділити на дві групи.

Орієтаннти першого роду: Cl₋, Br₋, I₋, —CH₃, —OH, —NH₂ спрямовують нові замісники в орто- і пара-положення. Як правило, ці орієтаннти не містять кратних зв'язків. Усі вони, крім галогенів, полегшують реакції заміщення.

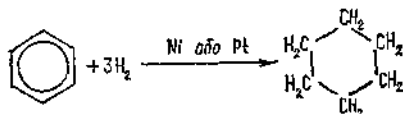
Орієтаннти другого роду



спрямовують нові замісники в метоположення. Для них характерна наявність кратних зв'язків або позитивних зарядів. Замісники другого роду утруднюють реакції заміщення.

Реакції приєднання. Ці реакції відбуваються важче, ніж у ненасичених вуглеводнів. Бензол за високої температури, тиску, наявності каталізаторів і під дією ультрафіолетового опромінювання може виявляти властивості ненасиченої сполуки та приєднувати водень і галогени.

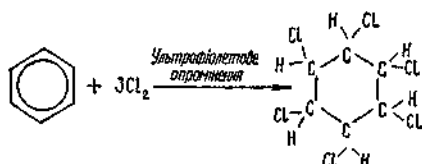
Гідрювання бензолу відбувається за температури близько 200 °С, тиску 5066,25 кПа та наявності нікелю або платини:



Ця реакція оборотна. За температури близько 300 °С і атмосферного тиску починається процес дегідрогенізації — відщеплення від циклогексану шести атомів водню.

Приєднання галогенів (наприклад хлору) до бензолу відбувається за умов освітлення реакційної суміші сонячним світлом. Під дією

ультрафіолетових променів до бензолу приєднується шість атомів хлору і утворюється гексахлорциклогексан:

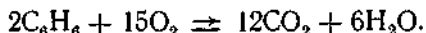


У промислових умовах реакція відбувається в рідкій фазі за температури 15—40 °С в освинцьованих усередненні апаратах з ртутно-кварцовими лампами. Гексахлорциклогексан називають ще гексахлораном. Він є отрутохімікатом і як інсектицид широко застосовується для знищення комах-шкідників сільського господарства. Щоб запобігти шкідливій дії отрутохімікатів на навколишнє середовище, необхідно дотримуватися вимог техніки безпеки.

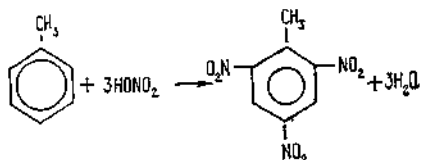
Бензол не приєднує галогеноводні та воду.

Окислення. Бензол дуже стійкий до окисників. На відміну від ненасичених вуглеводнів він не знебарвлює бромну воду та розчин KMnO_4 . Бензол окислюється киснем. На повітрі він горить кіптявим полум'ям: $2\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 12\text{C} + 6\text{H}_2\text{O}$

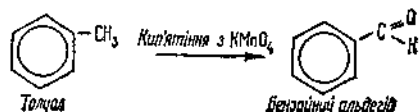
або



Хімічні властивості гомологів бензолу. За своїми хімічними властивостями гомологи бензолу дещо відмінні від нього. Так, толуол нітрується легше, ніж бензол. У результаті цієї реакції утворюється 2,4,6-тринітротолуол — вибухова речовина:



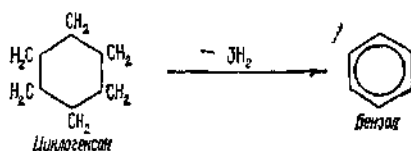
Реакція нітрування толуолу свідчить, що атоми водню в його ядрі заміщуються легше, ніж у бензолі. Це пояснюється впливом групи $-\text{CH}_3$, яка як орієтант першого роду полегшує реакції заміщення в ядрі бензолу. Групи $-\text{NO}_2$ спрямовуються в орто- та параположення щодо групи $-\text{CH}_3$ і в метаположення один відносно одного. Поряд з цим бензольне ядро впливає на залишок метану $-\text{CH}_3$ в молекулі толуолу. Як відомо, метан не окислюється перманганатом калію. У толуолі окислюється вуглець радикалу, зв'язаного з бензольним ядром:



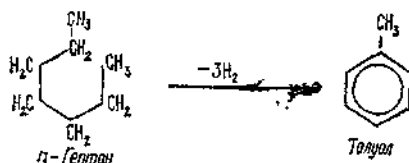
Ці реакції підтверджують положення теорії хімічної будови речовини О. Бутлерова про взаємний вплив атомів і груп атомів у молекулі.

Таким чином, ароматичні вуглеводні можуть вступати у реакції заміщення та приєднання, проте за інших умов, ніж насичені та ненасичені вуглеводні.

Одержання. Бензол та його гомологи одержують з продуктів коксування кам'яного вугілля. З окремих фракцій кам'яновугільної смоли виділяють чисті речовини: бензол, толуол, ксилоли, фенол, нафталін, антрацен та ін. Зараз арами добувають також з нафти. За температури 500 °С, тиску 2533,—5066 кПа та наявності каталізаторів відбувається дегідрогенізація циклоалканів:



і дегідроциклізація алканів:

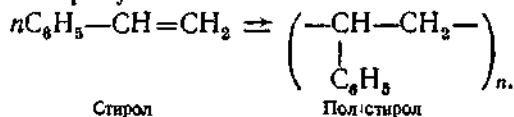


Ця реакція свідчить про існування генетичного зв'язку між різними групами вуглеводнів.

Ароматичні вуглеводні можна добути також шляхом синтезу. За методом М. Зелінського бензол добувають під час пропускання ацетилену крізь трубку з активованим вугіллям за температури 600 °С. При цьому відбувається тримеризація ацетилену (п. 22.7).

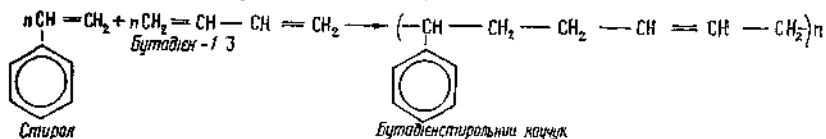
Використання. Бензол та його гомологи застосовують для добування нітробензолу, хлорбензолу, барвників, лікарських речовин, отрутохімікатів, високомолекулярних сполук, вибухових і пахучих речовин. Бензол додають до моторного палива, використовують як розчинник.

Важливе значення має похідна сполука бензолу — стирол (або вінілбензол) $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH=CH}_2$. Це — безбарвна речовина з температурою кипіння 145 °С, яка легко полімеризується (іноді навіть спонтанно). За рахунок нагрівання та застосування ініціаторів (каталізаторів) процес полімеризації відбувається швидко і супроводжується утворенням полістиролу:



Полістирол — безбарвна тверда пластмаса, що має добрі електроізоляційні властивості. З нього виготовляють електро- та радіодеталі, трубки, крани, посуд тощо. Цю речовину використовують також для виробництва пінопластів.

Стирол легко полімеризується з іншими мономерами. Співполімеризація — це полімеризація, в якій беруть участь два або кілька різних мономерів. Під час співполімеризації стиролу з бутадієном утворюється бутадієнстирольний каучук:



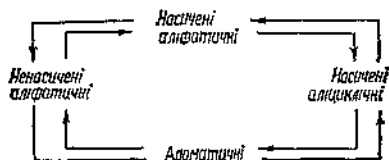
Залежно від співвідношення бутадієну та стиролу під час полімеризації утворюється каучук з різними фізико-хімічними властивостями. Цей каучук міцніший, ніж натрійбутадієновий. Він застосовується для виготовлення автомобільних покришок і камер, різних технічних виробів, ебоніту та ін. Донедавна добування бутадієнстирольного каучуку становило приблизно 30 % світового виробництва синтетичного каучуку.

22.9. ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК ВУГЛЕВОДНІВ

На прикладі вуглеводнів — речовин, утворених лише двома хімічними елементами, ми переконалися, наскільки різноманітними є сполуки вуглецю. Це явище обумовлене здатністю атомів вуглецю сполучатися в ланцюги — лінійні, розгалужені, циклічні, утворювати прості та кратні зв'язки.

Між усіма розглянутими гомологічними рядами вуглеводнів існують взаємні зв'язки. З насичених вуглеводнів можна одержати ненасичені, з циклоалканів — ароматичні, ненасичені вуглеводні перетворити в насичені і т. д.

Взаємні перетворення між гомологічними рядами вуглеводнів відображає така схема:



Існують також інші види перетворень гомологічних рядів, які не позначені на схемі. Значний внесок у дослідження взаємних переходів гомологічних рядів вуглеводнів зробили М. Зелівський та його учні.

22.10. ПРИРОДНІ ДЖЕРЕЛА ВУГЛЕВОДНІВ

Основними природними джерелами вуглеводнів є природні гази, нафта та кам'яне вугілля.

Природні гази. Склад природного газу різних родовищ неоднаковий: до нього входять метан і в невеликій кількості інші газоподібні вуглеводні (етан, пропан, бутан, пентан).

У кожному родовищі нафти є газоподібні вуглеводні в розчиненому або вільному стані. Ці гази називають супутними. В них міститься менше метану, але більше пропану, бутану, етану та інших вуглеводнів, ніж у природних газах.

Природний газ є не лише паливом, але й сировиною для хімічної промисловості. Так, деякі вуглеводні, наприклад метан, бутан тощо, виділяють з суміші методом низькотемпературного фракціонування або шляхом поєднання абсорбції газів розчинниками з наступним фракціонуванням

Нафта. Це — масляниста рідина, яка має різноманітні кольори — від жовтого або світло-бурого до чорного, з характерним запахом, легша за воду. Її густина становить 730—860 кг/м³. Нафта — суміш газоподібних, рідких і твердих вуглеводнів.

Крім вуглеводнів у нафті міститься невелика кількість нафтенових кислот, сірчистих та азотистих сполук. У різних родовищах нафта має неоднаковий склад. Нафта — одне з основних джерел рідкого палива для двигунів внутрішнього згорання. Вона є цінною сировиною для хімічної промисловості. З речовин, добутих з нафти, виробляють синтетичний каучук, пластмаси, хімічні волокна тощо.

Перед переробкою нафту очищають — звільняють від газів, води, сірчистих сполук, нафтенових кислот і солей. Потім відбувається фракційна перегонка нафти, внаслідок якої утворюються кілька фракцій: перша (T 35—195 °С) містить вуглеводні складу C_4 — C_{12} — бензин; друга (T 200—300 °С) — вуглеводні складу C_9 — C_{16} — гас, третя (мазут) — вуглеводні, що киплять за температури вище 300 °С. Під час повторної фракційної перегонки бензину та гасу одержують різні види авіаційного та автомобільного бензину, освітлювальний, легкий та важкий гас для тракторів. Гас є паливом у ракетних двигунах.

Мазут також застосовують як паливо для парових котлів, він є сировиною для добування мастил, вазеліну та парафіну. Його переганяють з перегрітою водяною парою, щоб уникнути розкладу вуглеводнів. З мазуту добувають мінеральні мастила різних видів: машинне масло, автол, авіаційні масла тощо.

Залишок після перегонки нафти — тверда маса, яка називається нафтовим пеком або асфальтом.

Внаслідок прямої перегонки нафти масова частка одержаного бензину становить 5—14 %. Для її збільшення за рахунок інших фракцій застосовують крекінг нафти:



У результаті масова частка бензину зростає до 65—70 %. Велике значення мають гази, що виділяються під час крекінгу нафти. Вони містять ненасичені вуглеводні, які є сировиною для хімічної промисловості.

Промисловий крекінг винайшов російський інженер В. Щухов (1853—1939) у 1891 р. Існує два основних види крекінгу — термічний та каталітичний.

Термічний крекінг відбувається за температури 470—550 °С під тиском кілька мегапаскалів. У бензині, одержаному в результаті термічного крекінгу, містяться ненасичені вуглеводні, які підвищують його детонаційну стійкість, але зменшують тривалість зберігання внаслідок окислення та полімеризації.

Під час каталітичного крекінгу пару важких вуглеводнів пропускають над каталізатором, яким є алюмосилікати. Завдяки каталізатору цей процес відбувається за нижчої температури, ніж термічний крекінг.

Каталізатор сприяє утворенню меншої кількості ненасичених вуглеводнів і більшої кількості вуглеводнів з розгалуженими молекулами. Оскільки наявність вуглеводнів з розгалуженими молекулами підвищує октанове число бензину, а зниження кількості ненасичених сполук продовжує термін зберігання, бензин, одержаний каталітичним крекінгом, є більш якісним, ніж термічний.

Нафтохімічні підприємства (заводи по переробці нафти та органічному синтезу) є джерелом надходження в повітря шкідливих органічних сполук. Збереження навколишнього середовища можливе лише за умови повної перебудови промислового виробництва на основі застосування безвідхідної технології з комплексним використанням ресурсів.

Кам'яне вугілля. Ця речовина використовується як паливо. Крім того, її переробляють на кокс, необхідний у великій кількості металургійній промисловості для добування заліза з руд.

Кокс виробляють на коксохімічних заводах. Коксування (суху перегонку) кам'яного вугілля здійснюють його нагріванням до температури 1000 °С у спеціальних коксових печах без доступу повітря. У результаті перегонки утворюється кокс — тверда пориста речовина, що складається з вуглецю та золи, а також легкі продукти. З них внаслідок охолодження на 25—70 °С виділяються кам'яновугільна смола, аміачна вода та газоподібні речовини — коксовий газ.

Кам'яновугільна смола, яка належить до відходів коксохімічного та газового виробництва, є сировиною для добування великої кількості органічних речовин. Для цього її фракціонують, в результаті чого одержують кілька фракцій: легке масло з температурою кипіння $T_{\text{кип}}$ до 170 °С (містить ариени та їх похідні — бензол, толуол, кислоти тощо); середнє масло з $T_{\text{кип}}$ 170—230 °С (фенол, нафталін); важке масло з $T_{\text{кип}}$ 230—270 °С (нафталін і його гомологи); антраценове масло з $T_{\text{кип}}$ 270—350 °С (антрацен, фенантрен тощо); зашилок — чорна маса (пек). Пек застосовують для виготовлення електродів, брикетування кам'яного пилу.

Аміачна вода — це водний розчин аміаку, карбонату та хлориду амонію. Вона використовується для виробництва азотних добрив.

До складу коксового газу входять бензол, толуол, ксилоли, фенол, аміак, сірководень, ціаністі сполуки тощо. З коксового газу після відокремлення аміаку, сірководню, ціаністих сполук добувають бензол та інші цінні речовини.

Спалювання кам'яного вугілля — не найкращий шлях його використання. Більш вигідними та екологічно безпечними способами є переробка вугілля на газоподібне та рідке паливо, а також добування з нього цінних хімічних сполук.

На сьогодні одним з найважливіших завдань світової енергетики є обмеження витрат органічного палива — заміна його на інші енергоносії, тобто застосування енергії сонця, вітру, річок, морів, океанів, атомного ядра, біологічних решток, вивільнення значної частини палива для використання у хімічній промисловості.

23. КИСНЕВМІСНІ ОРГАНІЧНІ СПЛУКИ

23.1. СПИРТИ

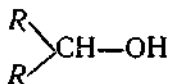
Серед речовин, до складу яких, крім вуглецю та водню, входить також кисень, виділяють такі: спирти, феноли, альдегіди, кетони, кислоти, етери (прості ефіри), естери (складні ефіри) і вуглеводи.

Визначення. Спирти — це похідні вуглеводнів, у яких один або кілька атомів водню заміщені функціональною групою — гідроксигрупою — OH . Загальна формула спиртів — $R(\text{OH})_n$, де R — вуглеводневий радикал.

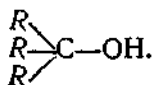
Класифікація. Залежно від числа гідроксигруп спирти поділяють на одноатомні з загальною формулою ROH ($n = 1$), двоатомні — $R(\text{OH})_2$ ($n = 2$) та багатоатомні — $R(\text{OH})_n$ ($n > 2$).

За характером вуглеводневого радикалу розрізняють аліфатичні спирти (насичені та ненасичені) і ароматичні (табл. 62).

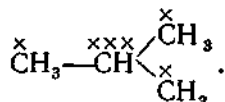
Залежно від положення гідроксигрупи (її розташування біля первинного, вторинного чи третинного вуглецевого атома) розрізняють такі спирти: первинні — з загальною формулою $R - \text{CH}_2 - \text{OH}$; вторинні (вторспирти)



і третинні (третспирти)

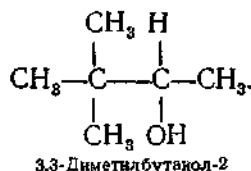


Первинним є вуглецевий атом, який зв'язаний з іншим атомом вуглецю однією валентністю $\overset{\times}{\text{C}}\text{H}_3-\overset{\times}{\text{C}}\text{H}_3$, вторинним — зв'язаний з двома атомами вуглецю двома валентностями $\overset{\times}{\text{C}}\text{H}_3-\overset{\times\times}{\text{C}}\text{H}_2-\overset{\times}{\text{C}}\text{H}_3$, третинним — зв'язаний з трьома атомами вуглецю трьома валентностями



Номенклатура. Вживають такі тривіальні назви спиртів: метиловий, етиловий, гліцерин, бензиловий тощо (див. табл. 62).

За міжнародною номенклатурою до назви відповідних вуглеводнів додається закінчення -ол, цифрою позначається положення гідроксигрупи—ОН, нумерація починається з кінця, до якого ця група ближче:



Спирти утворюють гомологічні ряди, в яких кожний наступний член відрізняється від попереднього на гомологічну різницю $=\text{CH}_2$. Наприклад, *одноатомні насичені спирти* (алканолі) утворюють гомологічний ряд з загальною формулою $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$. Його представниками є метанол CH_3OH , етанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, пропанол $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, бутанол $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ та ін.

Одноатомні ненасичені спирти утворюють гомологічні ряди алкенолів і алкінолів. Алкенолі мають загальну формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{OH}$. Перший представник цього ряду — аліловий спирт $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Спиртів з формулою $\text{CH}_2=\text{CHOH}$ не існує внаслідок нестійкості комбінації гідроксигрупи в атомом вуглецю з подвійним зв'язком.

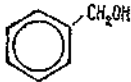
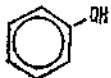
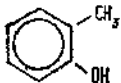
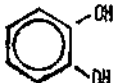
Двоатомні насичені спирти (алкандіоли) утворюють гомологічний ряд з загальною формулою $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$. Першим його представником є етиленгліколь, або етандіол — 1,2 $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Триатомні насичені спирти (алкантріоли) утворюють гомологічний ряд з загальною формулою $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{OH})_3$. Перший його представник — гліцерин, або пропантріол — 1,2,3 $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$.

Ароматичні спирти — це гідроксипохідні ароматичних вуглеводнів, в яких гідроксигрупи зв'язані з атомами вуглецю бічного ланцюга. Вони утворюють гомологічний ряд з загальною формулою $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2\text{OH}$. Перший представник цього ряду — бензиловий спирт $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$.

Ізомерія. У спиртів має місце структурна ізомерія (ланцюга та положення гідроксигрупи), міжкласова ізомерія.

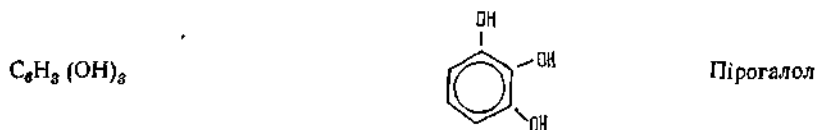
Таблиця 62.

Формула		Наз
емпірична	структурна	тривіальна
CH_3OH	CH_3-OH	Метиловий
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	Етиловий
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}^*$	$\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}^*$	н-Пропіловий
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}^*$	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3^*$	Ізопропіловий
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{OH}$	Бутиловий
	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}^{**}$	Ізобутиловий
	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_3^{**}$	втор-Бутиловий
	$\text{CH}_3-\underset{\text{OH}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3^{**}$	трет-Бутиловий
$\text{C}_3\text{H}_5\text{OH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$	Аліловий
$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$	Етиленгліколь
$\text{C}_3\text{H}_8(\text{OH})_3$	$\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{OH}$	Гліцерин
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}^{***}$		Бензиловий
$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$		Фенол, карболова кислота
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}^{***}$		Крезол
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$		Пірокатехін

Спирти та феноли

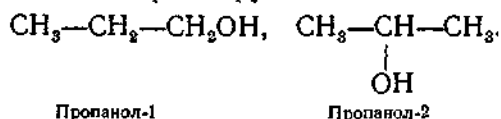
ва	Класифікація	Температура, °С	
		плавлення	кипіння
міжнародна			
Метанол	Одноатомний насичений первинний (алканол)	-97	64,7
Етанол	Те ж саме	-114	78,3
Пропанол-1	»	-126	92,7
Пропанол-2	Одноатомний насичений вторинний	-88,5	82,3
Бутанол-1	Одноатомний насичений первинний	-90	117,7
2-Метилпропанол-1	Одноатомний насичений первинний	-108,0	108,0
Бутанол-2	Одноатомний насичений вторинний	-114,7	99,5
2-Метилпропанол-2	Одноатомний ненасичений третинний	+25	82,5
2-Пропенол-1	Одноатомний насичений первинний	-129,0	97,0
Етандіол-1,2	Двоатомний насичений первинний	-15,6	197,8
Пропантріол-1,2,3	Триатомний насичений первинно-вторинний	-18,1	290,0
Фенілметанол	Одноатомний ароматичний (аренол)	-15,3	205,4
Фенол, гідроксибензол	Одноатомний фенол	43,0	181,0
1-Метил-2-гідроксибензол	Те ж саме	30,0	191,0
1,2-дигідроксибензол	Двоатомний фенол	105,0	245,0

Формула		Наз
емпірична	структурна	тривіальна



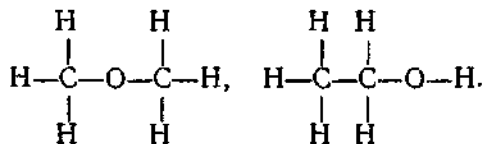
* Ізомери пропанолу, ** бутанолу, *** бензилового спирту і крезолу.

Ізомери положення гідроксигрупи з'являються вже у пропанолу:



Тому спирти мають більше ізомерів, ніж відповідні вуглеводні. Так, бутан існує у формі двох ізомерів (бутан та ізобутан), а бутанол — чотирьох (див. табл. 62). У алканолів є ізомери в іншому класі органічних сполук — етерах. Склад етилового спирту CH_3-CH_2OH і диметилового етеру CH_3-O-CH_3 однаковий і описується однією емпіричною формулою C_2H_6O . Проте ці речовини характеризуються неоднаковою будовою і виявляють, як відомо, зовсім різні властивості (п. 21.1). Ароматичні спирти мають ізомери серед фенолів, наприклад бензиловий спирт і крезол.

Будова молекули. Розглянемо будову одноатомних насичених спиртів на прикладі етанолу. Його емпіричній формулі C_2H_6O відповідають дві структурні:



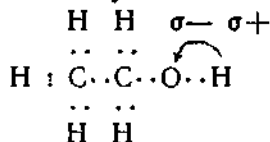
У речовині, будова якої описується першою формулою, всі атоми водню однакові за своїми властивостями. У речовині, будову якої відображає друга формула, один атом водню сполучений з атомом вуглецю через кисень. Цей атом водню за своїми властивостями відрізняється від інших п'яти.

Етиловий спирт, як і інші спирти, взаємодіє з металічним натрієм. Під час реакції із спирту кількістю речовини 1 моль виділяється водень, об'єм якого становить 11,2 л (за нормальних умов), кількість речовини — 0,5 моль та утворюється сіль — алкогольат натрію. Тобто з кожної молекули спирту виділяється один атом водню:

ва		Класифікація	Температура, °С	
міжнародна			плавлення	кипіння
1,2,3-тригідроксibenзол		Триатомний фенол	133,0	309,0

$2C_2H_5OH + 2Na \rightleftharpoons 2C_2H_5ONa + H_2$. Ці факти свідчать, що друга формула є структурною формулою спирту, тобто в молекулі спиртів вуглеводневий радикал зв'язаний з гідроксигрупою.

Електронна формула етанолу



пояснює причину рухливості атома водню в гідроксильній групі. Всі зв'язки в молекулі спирту (вуглець — вуглець, вуглець — водень і вуглець — кисень — водень) є ковалентними σ -зв'язками. На відміну від вуглеводнів молекули спиртів полярні внаслідок полярності зв'язку O—H. Зв'язок O—H поляризований, його електронна густина зміщена від атома водню до атома кисню — більш електронегативного елемента. Внаслідок цього атом водню гідроксигрупи може заміщуватися металом.

Чотири орбіталі зовнішнього енергетичного рівня атома кисню знаходяться в стані sp^3 -гібридизації. Дві з них, які містять неспарені електрони, утворюють σ -зв'язки з атомами вуглецю та водню, дві інших зайняті власними неподіленими електронними парами. Внаслідок їх відштовхування кут між зв'язками O—H та O—C приблизно дорівнює куту між зв'язками —OH у воді ($104,5^\circ$), тобто трохи менший за тетраедричний (рис. 33). За рахунок цих же неподілених електронних пар утворюються водневі зв'язки між молекулами спиртів.

На відміну від вуглеводнів уже перші члени гомологічного ряду спиртів є рідинами (див. табл. 62). Під час розгляду фізичних властивостей вуглеводнів ми пояснювали зміну агрегатного стану в гомологічному ряду збільшенням їх молекулярних мас (п. 22.1). Проте відносна молекулярна маса метанолу CH_3OH ($M_r = 32$), який є рідиною, менша, ніж газоподібного пропану C_3H_8 ($M_r = 44$), але протиріччя тут немає.

«Легкі» молекули спиртів утворюють асоціати за рахунок водневих зв'язків і тому утримуються в рідкому стані (див. рис. 33). Виникненням водневих зв'язків між молекулами спирту та води пояснюється також розчинність спиртів у воді. Вуглеводні не утворюють з водою водневих зв'язків і тому не розчиняються в ній. Зменшення розчинності в гомологічному ряду спиртів обумовлене збільшенням їх вуглеводневого радикалу.

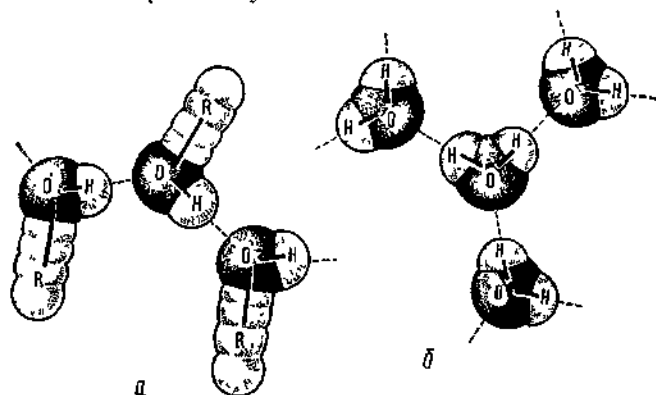


Рис. 33. Утворення водневих зв'язків між молекулами:
а — спирт; б — вода

Поширення в природі. Спирти у вільному стані трапляються в рослинах (продукт бродіння глюкози) або в тваринних організмах (продукт метаболізму — етанол). У зв'язаному стані вони у вигляді ефірів входять до складу рослинних ефірних масел, восків, рослинних та тваринних жирів.

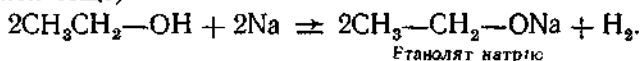
Фізичні властивості. Спирти, в молекулах яких міститься до 15 атомів вуглецю, — рідини, інші — тверді речовини. Всі вони легші за воду. Метанол, етанол та пропанол змішуються з водою в будь-яких співвідношеннях. Зі зростанням молекулярної маси розчинність спиртів у воді знижується. Вищі спирти практично не розчиняються у воді. Температури плавлення та кипіння і розчинність спиртів вищі, ніж вуглеводнів.

Хімічні властивості. Реакції за участю гідроксигруп. Ці реакції можна поділити на дві групи: такі, що відбуваються з розривом зв'язку $O-H$ і з розривом зв'язку $C-O$.

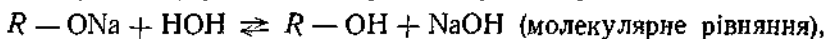
1. Реакції, які відбуваються з розривом зв'язку $O-H$. Спирти виявляють слабкі кислотні властивості, що слабшають із подовженням аліфатичного радикалу. Як відомо, аліфатичні вуглеводневі радикали мають позитивний індукційний ефект щодо атома водню, індукційний ефект якого приймається за нуль. Зі збільшенням довжини радикалу внаслідок посилення цього ефекту зменшується полярність зв'язку $O-H$. Метанол має найсильніші кис-

лотні властивості в ряду алканолів. Його ступінь дисоціації дуже малий ($\alpha = 3 \cdot 10^{-6} \%$), тому водні розчини метанолу не змінюють колір індикаторів і в них не виявляються іони водню

Взаємодія з металами. Спирти активно реагують з лужними металами, менш активно — з лужно-земельними, магнієм і алюмінієм. Ці реакції належать до реакцій заміщення — виділяється водень і утворюються солі — алкоголяти (метаноляти, етанольати, пропаноляти тощо):

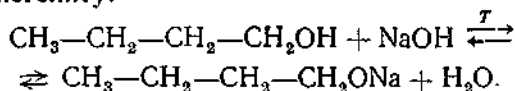


Алкоголяти — тверді речовини. Як солі слабких кислот вони гідролізуються у розчині, створюючи лужне середовище:



Ця реакція є оборотною.

Взаємодія з лугами. Спирти за звичайних умов з лугами не взаємодіють, оскільки алкоголяти повністю гідролізуються. Проте підвищення температури і видалення води зміщує хімічну рівновагу в бік утворення алкоголяту:

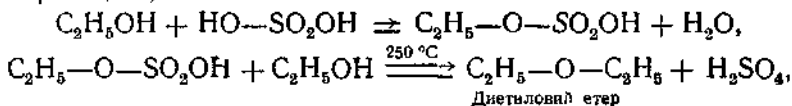


Взаємодія з кислотами. Спирти взаємодіють з органічними та мінеральними кисневмісними кислотами з утворенням естерів. Ці реакції називаються реакціями *етерифікації*. Їх назва походить від слова ether, що означає ефір.

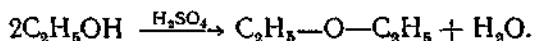
Під час взаємодії спиртів з органічними та мінеральними кисневмісними кислотами за наявності водопоглинальних засобів утворюються естери:



Внаслідок взаємодії надлишку спирту з сірчаною кислотою за температури 250 °C відбувається дегідратація спирту і утворюється диетиловий етер. Реакція протікає в дві стадії (порівняйте з попередньою реакцією):

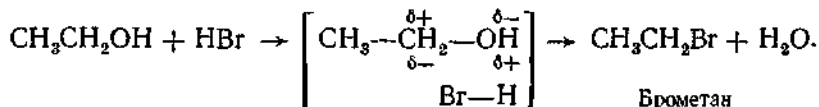


або сумарне рівняння:

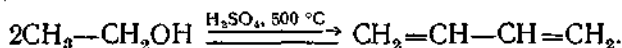
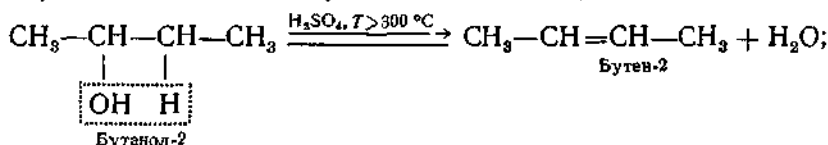


2. Реакції, що відбуваються з розривом зв'язку С—О. Під час пропускання сухого бромоводню крізь гарячий спирт за наявності речовини, що забирає воду, відбувається заміщення гідроксигрупи з утворенням алкілгалогеніду.

За рахунок негативного індукційного ефекту гідроксигрупи зв'язок С—О є поляризованим: $\text{CH}_3 \rightarrow \overset{\delta+}{\text{C}}\text{H}_2 \rightarrow \overset{\delta-}{\text{O}}\text{H}$. Взаємодія з полярною молекулою бромоводню $\text{H}^{\delta+}\text{—Br}^{\delta-}$ відбувається за такою схемою:

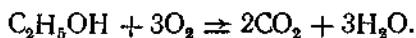


Реакції за участю гідроксигруп та вуглеводневих радикалів. Реакція дегідратації. Під час нагрівання спирту з концентрованою сірчаною кислотою до температури 350 °С (порівняйте з реакцією добування простих ефірів за T 250 °С) реакція дегідратації відбувається за іншим механізмом: відщеплюються водень вуглеводневого радикалу і гідроксигрупа, утворюється ненасичений вуглеводень — алкен; за 500 °С — алкадієн:



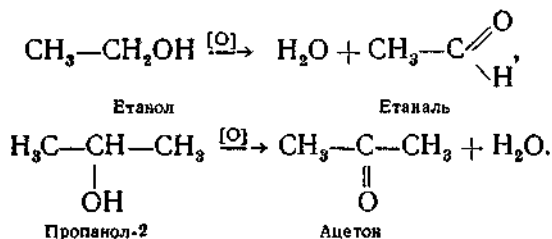
За правилом Зайцева водень відщеплюється від менш гідрогенованого атома вуглецю, що стоїть у ланцюгу поруч з атомом вуглецю, зв'язаним з гідроксигрупою. Таким чином, залежно від умов реакція дегідратації спиртів відбувається за різними механізмами з утворенням різних продуктів: за нижчих температур — етерів, за вищих — ненасичених вуглеводнів. Це явище використовують у промисловості — пропускаючи пару етанолу над каталізатором Al_2O_3 (T 250 °С), добувають диетилловий ефір, а за температури 350 °С — етилен, 500 °С — бутадієн.

О к и с л е н н я. Якщо спирт підпалити, він горить:

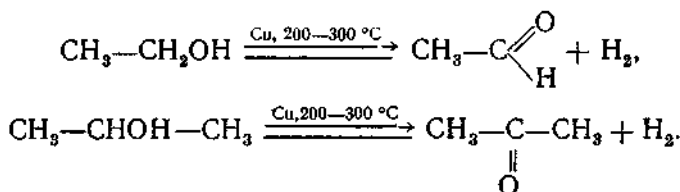


Під дією інших окисників (H_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, KMnO_4 , Cu) утворюються альдегіди та кетони — спочатку окислюється атом вуглецю, зв'язаний з гідроксигрупою, а потім відщеплюється вода. В результаті окислення первинних спиртів утворюються альдегіди,

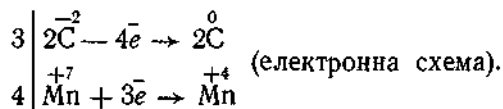
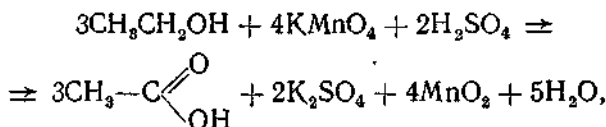
вторинних — кетони:



Під час нагрівання з металічною міддю відбувається реакція дегідрування:



Альдегіди легко окислюються до кислот, тому за реакцією окислення первинних спиртів одержують відповідні кислоти:



Ступінь окислення вуглецю розраховують за брутто-формулою етанолу $\overset{-2}{\text{C}}_2\text{H}_6\text{O}$ та оцтової кислоти $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$.

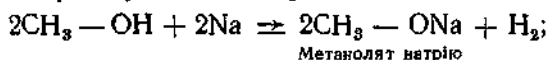
Ароматичні спирти мають такі ж хімічні властивості, як аліфатичні.

Одержання та застосування спиртів розглянуто на прикладі метанолу, етанолу, етиленгліколю, гліцерину.

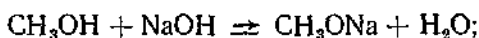
23.2. МЕТАНОЛ І ЕТАНОЛ

Метанол (метиловий спирт, карбінол) CH_3OH — найпростіший одноатомний спирт, безбарвна легкозхлива рідина з температурою плавлення -97°C , кипіння $64,7^\circ\text{C}$. Він є сильною отрутою (вживання невеликої кількості викликає втрату зору, великої — смерть).

Для нього характерні наведені раніше властивості спиртів:



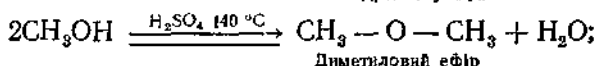
Метанолят натрію



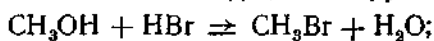
Метилацетат



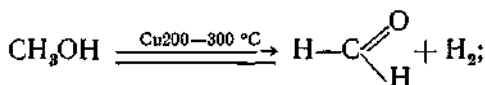
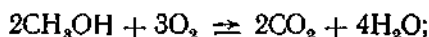
Метилгідрогенсульфат



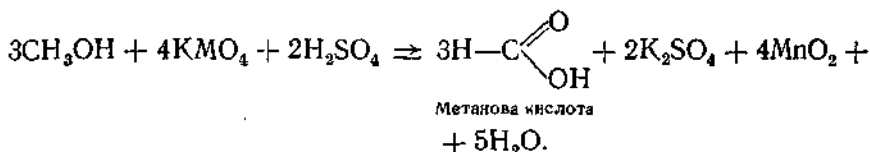
Диметилловий ефір



Бром-метан



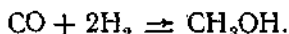
Метаналь



Метанова кислота

+ 5H₂O.

Сучасний спосіб добування метанолу — каталітичний синтез з оксиду вуглецю (II) і водню за температури 300—400 °С, тиску 50 мПа та наявності каталізаторів — оксидів цинку та міді (II):



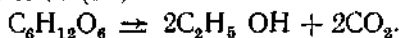
Метанол добувають також під час сухої перегонки дерева. Його застосовують як розчинник, а також для добування формальдегіду, деяких барвників, фотореактивів, фармацевтичних препаратів.

Етанол (етиловий спирт) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ — безбарвна легкокорухлива рідина. Температура кипіння 78,3 °С, замерзання —114 °С. Ця речовина змішується з водою в будь-яких співвідношеннях.

Для етанолу характерні наведені раніше властивості спиртів. Його одержують такими способами: бродінням харчової сировини та рослинних матеріалів, а також гідратацією етилену.

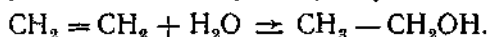
Вихідною сировиною для виробництва спирту за першим способом є продукти, що містять багато крохмалю: картопля, хлібні злаки та ін. Добута з крохмалю глюкоза або виноградний цукор $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ під

дією ферментів, виділених дріжджовими грибами, розпадається на спирт та оксид вуглецю (IV):



Етанол добувають не тільки з харчових продуктів але й з відходів деревини.

Промисловим способом одержання етанолу є синтетичний, який полягає у прямій гідратації водяною парою етилену, який у великих кількостях утворюється під час крекінгу нафти:

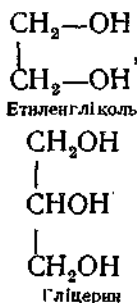


Реакція відбувається під тиском 7,5—10 МПа, за температури 260—300 °С і наявності каталізаторів.

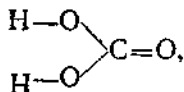
Етанол має важливе значення для народного господарства. Велика його кількість використовується для одержання синтетичного каучуку за способом С. Лебедева, диетилового етеру, барвників, оцтової кислоти, бездимного пороху, виробництва пластмас, консервування анатомічних препаратів (п. 22.5), як паливо в двигунах внутрішнього згорання, як розчинник під час виготовлення одекolonів, ліків, лаків.

23.3. ЕТИЛЕНГЛІКОЛЬ І ГЛІЦЕРИН

Етиленгліколь і гліцерин — перші представники гомологічних рядів дво- та триатомних насичених спиртів:



У всіх багатоатомних спиртах гідроксигрупи знаходяться біля різних атомів вуглецю. Одержати спирт з двома гідроксигрупами біля одного атома вуглецю неможливо — така сполука нестійка, як і вугільна кислота

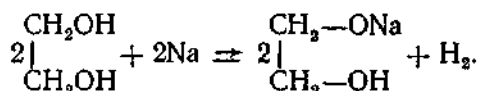


яка існує лише у водному розчині.

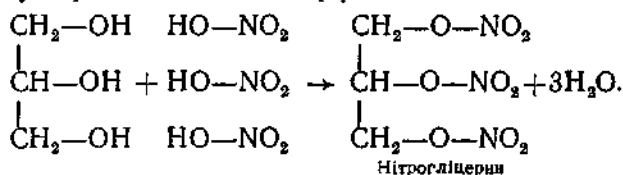
Етиленгліколь та гліцерин — безбарвні сиропоподібні ріднини, со- лодкуваті на смак, добре розчинні у воді. Етиленгліколь — отрута.

Гліцерин — гігроскопічна, неотруйна речовина, що легко засвоюється організмом.

Як сполуки, що містять гідроксигрупи, багатоатомні спирти за властивостями подібні до одноатомних спиртів. Натрій витісняє з них водень:

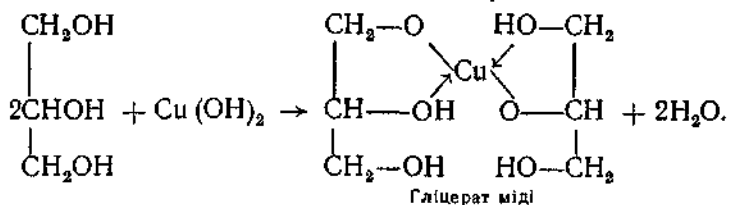
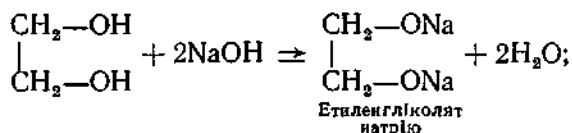


Під час взаємодії з органічними та мінеральними кисневмісними кислотами утворюються складні ефіри:



Нітрогліцерин — важка масляниста рідина, що вибухає від легкого струсу або внаслідок нагрівання. Він застосовується в медицині, а також для виготовлення динаміту. При взаємодії гліцерину з вищими карбоновими кислотами утворюються жири.

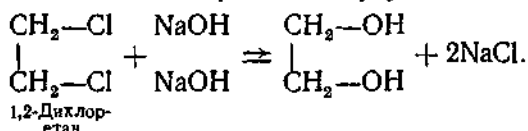
Разом з тим багатоатомні спирти мають властивості, відмінні від властивостей одноатомних спиртів. Кілька гідроксигруп, що виявляють негативний індукційний ефект, взаємно впливають одна на одну, внаслідок чого посилюється рухливість їх атомів водню. В ряду первинних спиртів (одноатомні — двоатомні — триатомні) кислотні властивості посилюються. Ступінь дисоціації гліцерину в десять разів більший, ніж метанолу. Тому на відміну від одноатомних спиртів багатоатомні легко взаємодіють з лугами та з гідроксидом міді (II), утворюючи алкоголяти:



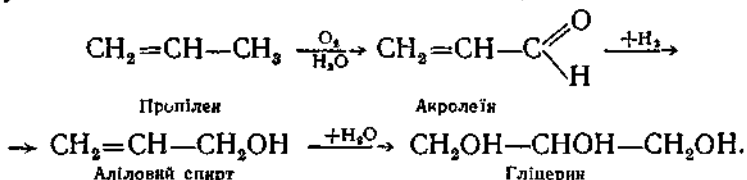
Етиленгліколят та гліцерат міді — комплексні сполуки. Стрілками у формулі гліцерату міді показані хімічні зв'язки, які виникли за донорно-акцепторним механізмом. Здатність багатоатомних

спиртів реагувати з гідроксидами важких металів пояснюється не лише їх підвищеною кислотністю, але й утворенням стійких комплексних сполук з ними. Алкоголяти міді (II), одержані з багатоатомних спиртів, мають яскраво-синій колір. Взаємодія багатоатомних спиртів з гідроксидом міді (II) — якісна реакція на багатоатомні спирти.

Багатоатомні спирти добувають взаємодією галогенопохідних відповідних вуглеводнів з водним розчином лугу:



Гліцерин одержують гідролізом жирів, а також синтетичним способом з газів крекінгу нафти. Реакція промислового добування гліцерину за останнім способом має такий вигляд:



Водні та спиртові розчини етиленгліколю та гліцерину застосовують для виготовлення антифризів — розчинів, що не замерзають за низьких температур. Вони є заміниками води в радіаторах авто та авіаmotorів.

Етиленгліколь застосовують для одержання лавсану — цінного синтетичного волокна, гліцерин — для добування синтетичних смол і вибухових речовин, наприклад нітрогліцерину.

Гліцерин є гігроскопічною речовиною. В медицині він використовується для пом'якшення шкіри рук і виготовлення мазей, у шкіряному виробництві — для запобігання висиханню шкір, у текстильній промисловості. — для надання тканинам м'якості та еластичності.

23.4. ФЕНОЛ

Визначення. *Фенол — це гідроксипохідне бензолу, в молекулі якого гідроксигрупа безпосередньо зв'язана з атомом вуглецю бензольного ядра. Його формула — C₆H₅OH.*

Класифікація. Фенол належить до класу одноатомних фенолів, які залежно від числа гідроксигруп бувають одно-, дво- або триатомними (див. табл. 62). Одноатомні феноли утворюють гомологічний ряд з загальною формулою R — C₆H₄OH, де R — вуглеводневий радикал. Крезол CH₃—C₆H₄OH — найближчий гомолог фенолу.

Номенклатура. Вживаються такі назви фенолу: гідроксибензол карболова кислота

Ізомерія. Для фенолів характерна структурна ізомерія положення замісників у ядрі (*o*-, *m*-, *p*-крезоли) та міжкласова ізомерія з ароматичними спиртами (табл. 62)

Будова молекули. У фенолі гідроксигрупа безпосередньо зв'язана з бензольним ядром, яке виявляє негативний індукційний ефект (рис 34). Вільна електронна пара атома кисню вступає у взаємодію з π -електронною системою бензольного ядра, частина електронної

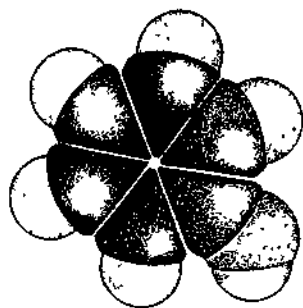


Рис. 34. Модель молекули фенолу за Стюартом

густини зміщується від кисню у зв'язку $C \leftarrow O$, а кисень міцніше притягує до себе електронну пару зв'язку $O \leftarrow H$. Тому у фенолі водень гідроксигрупи більш рухливий, ніж у аліфатичних або ароматичних спиртах, отже він виявляє сильніші кислотні властивості. Разом з тим, гідроксигрупа як орієтант першого роду впливає на бензольне ядро, перерозподіляючи його електронну густину, внаслідок чого атоми водню бензольного ядра в положеннях 2,4,6 (*орто-пара*-) стають рухливішими. Феноли легше вступають у реакції заміщення, ніж бензол.

Порівняно зі спиртами молекули фенолів більш полярні і тому водневі зв'язки між ними міцніші, що впливає на їх фізичні та хімічні властивості.

У вільному стані фенол у природі не існує.

Фізичні властивості. Фенол — безбарвна, тверда, кристалічна речовина з різким характерним запахом. Під час зберігання він постійно окислюється киснем повітря і набуває рожевого забарвлення. Ця речовина має більш високі температури — плавлення ($42,3^\circ C$) і кипіння ($182^\circ C$), ніж спирти ($C_1 - C_{16}$). У воді він розчиняється частково (в 100 г води — 6 г фенолу за звичайних умов) що пояснюється впливом гідрофобного ароматичного радикалу.

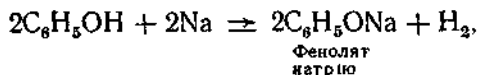
Фенол має сильні антисептичні властивості, тобто здатність вбивати мікроорганізми. Він є досить отруйним — обпалює шкіру, спричинюючи водянки та виразки.

Хімічні властивості. Фенол вступає в хімічні реакції, обумовлені гідроксигрупою та ароматичним ядром.

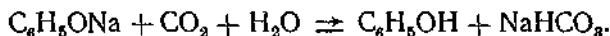
Кислотні властивості. Фенол виявляє властивості кислоти, слабшої за вугільну ($K = 10^{-10}$), але сильнішої за спирти. Його водні розчини містять достатню кількість іонів водню, щоб змінити колір індикаторів (наприклад, метилоранж набуває червоного забарвлення):



Фенол легко взаємодіє не лише з металічним натрієм, але й з лугами, утворюючи солі — феноляти (порівняйте з властивостями аліфатичних одноатомних спиртів):

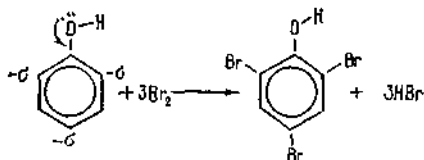


Феноляти гідролізуються в розчині (реакція розчину лужна) і розкладаються мінеральними кислотами, навіть вугільною:



Взаємодія з формальдегідом. Фенол реагує з формальдегідом за реакцією поліконденсації і утворює фенол-формальдегідні смоли. Цю реакцію буде розглянуто в розділі, де наведені властивості альдегідів.

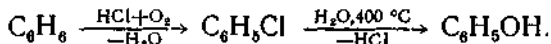
Взаємодія з бромною водою. На відміну від бензолу фенол утворює з бромною водою 2,4,6-трибромфенол:



Одержання. Для промислових потреб фенол добувають з кам'яно-вугільної смоли за допомогою лугу та мінеральної кислоти за схемою:



У великих кількостях його одержують також синтетичним способом з бензолу за схемою:



Використання. Фенол застосовують для виробництва лікарських речовин, фенолформальдегідних смол, фотографічних проявників і барвників, а також як сильний антисептик і антиоксидант.

Фенол, що міститься у відходах багатьох промислових виробництв, дуже шкодить навколишньому середовищу, оскільки є небезпечним для тварин і рослин. Щоб запобігти забрудненню повітря та води фенолом, застосовують безвідхідні технологічні процеси, в яких газі, що містять фенол, піддають каталітичному окисленню, стічні води обробляють озоном, а фенол видаляють розчинниками.

23.5. АЛЬДЕГІДИ

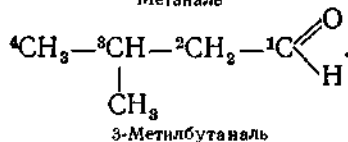
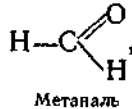
Визначення. Альдегідами називають органічні сполуки, молекули яких містять функціональну групу атомів $\text{—C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$, зв'язану з вуглеводневим радикалом. У найпростішому альдегіді — мурашиному $\text{H—C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$ функціональна альдегідна група $\text{—C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$ сполучена з атомом водню.

Загальна формула альдегідів $\text{R—C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$.

Група атомів $\text{—C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array}$ називається карбонілом, або карбонільною групою. Альдегіди можна розглядати як органічні сполуки, в молекулах яких ця група сполучається з вуглеводневим радикалом і з атомом водню.

Класифікація. Альдегіди, залежно від природи вуглеводневого радикалу, утворюють гомологічні ряди: аліфатичні насичені та ненасичені — алканалі, алкеналі, алкіналі, а також ароматичні — ареналі (табл. 63).

Номенклатура. Тривіальні назви альдегідів складаються з латинської назви відповідної карбонової кислоти та слова альдегід (мурашиний альдегід, оцтовий альдегід). За міжнародною номенклатурою вони утворюються від назви відповідного вуглеводню та суфіксу -аль. Під час вибору головного вуглеводневого ланцюга слід пам'ятати, що в нього має входити атом вуглецю альдегідної групи, з якого починають нумерацію:



Ізомерія. В альдегідів існує ізомерія вуглеводневого ланцюга, наприклад бутаналь і 2-метилпропаналь (див. табл. 63).

Будова молекули. В молекулі альдегіду є σ - і π -зв'язки. Розглянемо схему утворення цих зв'язків на прикладі оцтового альдегіду (етаналю).

Атом вуглецю CH_3 -групи знаходиться в стані sp^3 -гібридизації (тетраедричне напрямлення ковалентних зв'язків у просторі, валент-

Таблиця 69. Альдегіди та кетони

Формула	Назва		Класифікація	Температура, °С	
	тривіальна	міжнародна		плав-лення	кипіння
<i>Альдегіди</i>					
	Мурашиний, формальдегід	Метаналь	Насичений аліфатичний (алканаль)	-92	-21,0
	Оцтовий, ацетальдегід	Етаналь	Те ж саме	-123	20,8
	Пропіоновий	Пропаналь	»	-81	48,8
	Масляний	Бутаналь	»	-97	75
	Ізомасляний	2-Метилпропаналь	»	-66	61
	Акролеїн	Пропеналь	Ненасичений аліфатичний (алкеналь)	-88	52,5
	Бензойний, бензальдегід	Фенілметаналь	Ароматичний альдегід (ареналь)	-56	179
<i>Кетони</i>					
	Ацетон	Пропанон	Насичений аліфатичний (алканон)	-95	56,1
	Етилметилметан	Бутанон-2	Те ж саме	-86	79,6
	Диетилкетон	Пентанон-3	»	-42	101,7
	Ацетофенон	Фенілетанон	Ароматичний	48	305,0

* Ізомери.

ні кути $109^{\circ}28'$ (рис. 35, 36) Він з'єднаний чотирма гібридними σ -зв'язками з трьома атомами водню і з карбонільним атомом вуглецю.

Атом вуглецю карбонільної групи $\text{—C}=\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ перебуває в стані sp^2 -гібридизації (всі атоми цієї групи розміщені в одній площині, валентні кути 120°)

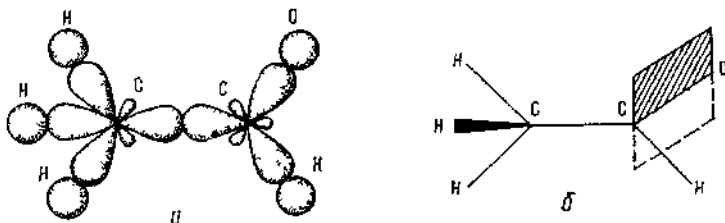


Рис. 35. Утворення зв'язків у молекулі оцтового альдегиду:
а — σ -зв'язок, б — π -зв'язок

Атом вуглецю карбонільної групи з'єднаний трьома гібридними σ -зв'язками з атомами вуглецю, водню та кисню і одним π -зв'язком з атомом кисню. π -Зв'язок утворюється з негібридизованого p -електрона атома вуглецю та неспареного p -електрона атома кисню. Він розташований у площині, перпендикулярній до площини σ -зв'язків (див. рис. 35). Таким чином, атоми вуглецю та кисню в карбонільній групі з'єднані подвійним зв'язком ($\sigma + \pi$). Отже, альдегіди мають подвійний зв'язок, як і алкени.

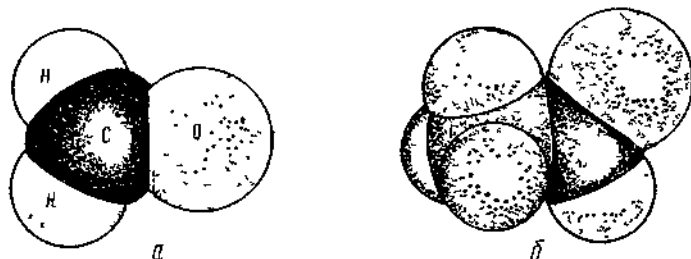
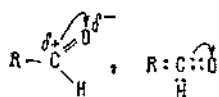


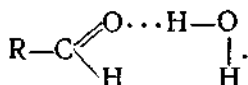
Рис. 36. Моделі молекул альдегідів.
а — мурашиний, б — оцтовий

Зв'язок між атомами вуглецю та кисню в карбонільній групі поляризований сильніше, ніж у спиртах. Це пояснюється двома причинами. По-перше, π -зв'язок рухливіший за σ -зв'язок, а тому легше поляризується. По-друге, в карбонільній групі кисень притягує до себе електрони лише від атома вуглецю, а в спиртовій гідроксигрупі — від вуглецю та водню.

У карбонільних групах атом вуглецю має позитивний заряд, ки́ню — негативний, що схематично можна показати за допомогою структурної та електронної формул альдегідів:



Молекули альдегідів полярні завдяки полярній карбонільній групі і здатні до асоціації. Вони не утворюють міжмолекулярних водневих зв'язків, тому що їх атом водню з'єднаний з атомом вуглецю. Такі зв'язки виникають між молекулами альдегідів і води, атоми водню яких сполучені з атомом кисню:



Цими явищами обумовлені фізичні властивості альдегідів.

Поширення в природі. Деякі альдегіди трапляються в природі, наприклад, ароматичний альдегід ванілін міститься в плодах ванільного дерева.

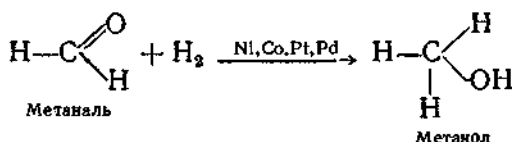
Фізичні властивості. Температури плавлення, кипіння та розчинність альдегідів у воді більші, ніж алканів, але менші ніж відповідних спиртів (див. табл. 53, 56, 62). Перший член гомологічного ряду алканалів — мурашиний альдегід — газ, наступні — рідини, вищі альдегіди — тверді речовини. Мурашиний альдегід має різкий запах, дуже отруйний.

Нижчі альдегіди добре розчиняються у воді, зі збільшенням молекулярної маси їх розчинність зменшується. Водний розчин формальдегіду з масовою часткою 40 % називається формаліном.

Хімічні властивості. Внаслідок поляризації карбонільної групи альдегіди мають велику реакційну здатність. Для карбонільної групи характерні реакції приєднання, поліконденсації і полімеризації, як і для етилену. Крім того, в альдегідах атом кисню впливає

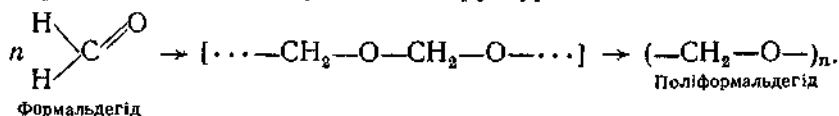
на атом водню групи $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, внаслідок чого той легко окислюється.

Приєднання водню. Водень приєднується по місцю подвійного зв'язку за наявності каталізатора:



Під час гідратування альдегіди відновлюються до первинних спиртів.

Полімеризація. Формальдегід полімеризується, утворює поліформальдегід — полімер лінійної структури:

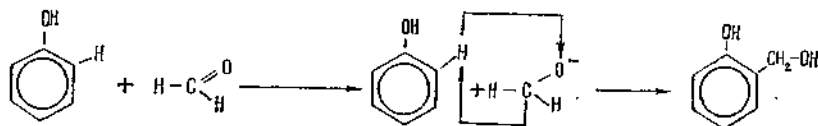


З поліформальдегіду виготовляють деталі, які замінюють металічні.

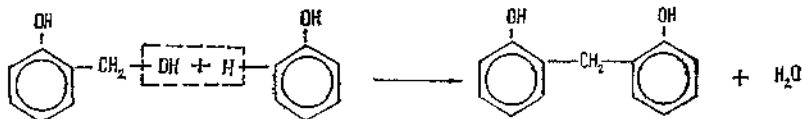
Поліконденсація. Під час нагрівання суміші альдегідів і фенолів за наявності каталізаторів (кислот або лугів) відбувається реакція поліконденсації — утворюються вода та фенолоальдегідна смола, яка має промислове значення.

Реакцією поліконденсації називається реакція утворення високомолекулярної сполуки, внаслідок якої виділяються побічні низькомолекулярні продукти — вода, аміак, хлороводень тощо.

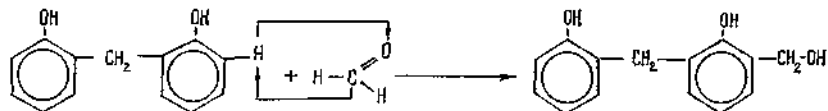
Щоб зрозуміти зміст реакції, згадаємо, що у бензольному ядрі молекули фенолу атоми водню дуже рухливі (в положеннях 2, 4, 6), а формальдегід здатний до реакції приєднання за місцем подвійного зв'язку C=O:



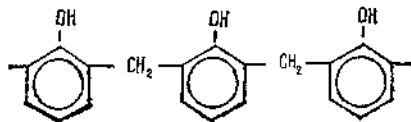
Сполука, що утворюється, є одночасно фенолом і ароматичним спиртом. Вона вступає в реакцію з другою молекулою фенолу:



Утворена молекула містить два бензольних ядра і знову сполучається з наступною молекулою формальдегіду:

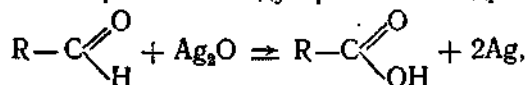


Потім знову відбувається взаємодія з молекулою фенолу і т. д. Будову утворених макромолекул можна зобразити такою формулою:

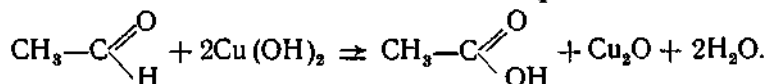
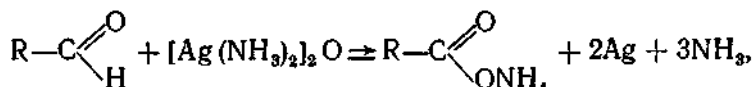


З фенолформальдегідних смол виробляють термостійкі пластмаси — фенопласти, які застосовують як теплозахисні, теплоізоляційні, антикорозійні матеріали

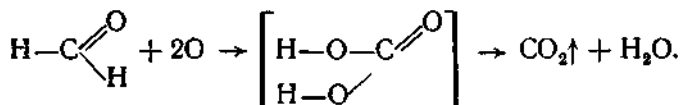
Окислення. Альдегіди легко окислюються до карбонових кислот за місцем водню у групі $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ навіть слабкими окисниками, такими, як аміачний розчин оксиду срібла або гідроксид міді (II):



або

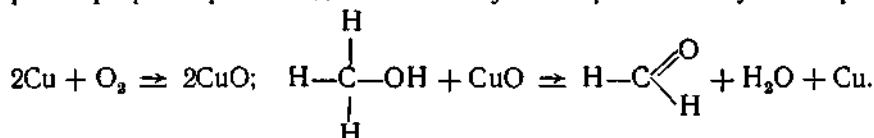


Метаналь може окислюватися за місцем двох атомів водню з утворенням вугільної кислоти, яка розкладається на диоксид вуглецю та воду:



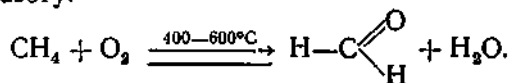
Ці реакції характеризуються зовнішніми ефектами: взаємодія з оксидом срібла — утворенням «срібного дзеркала» — металічного срібла; взаємодія з гідроксидом міді (II) — випадінням осаду оксиду міді (I) червоного кольору. Тому їх використовують для якісного виявлення альдегідів.

Одержання. Загальним способом добування альдегідів є окислення спиртів. У промисловості формальдегід добувають, пропускаючи крізь реактор з розжареною мідною сіткою суміш пари метанолу з повітрям:

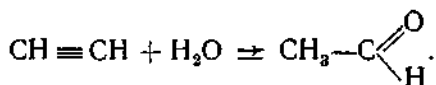


Але цей спосіб коштує дуже дорого.

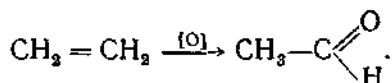
Іншим способом одержання формальдегіду є окислення метану киснем повітря за температури 400—600 °C і наявності каталізаторів — оксидів азоту:



Оцтовий альдегід у промисловості добувають за реакцією Кучерова — гідратацією ацетилену за наявності солей ртуті (п. 22.5):



Зараз з метою охорони навколишнього середовища застосовують інші каталізатори. Розроблено економічно вигідний спосіб прямого окислення етилену до оцтового альдегіду з каталізаторами $\text{PdCl}_2 + \text{Cu}_2\text{Cl}_2$ під тиском 1013 мПа і за температури 100 °С:



Використання. Формальдегід широко застосовується у виробництві поліформальдегіду, фенолформальдегідних та інших смол. Він є вихідною речовиною для одержання барвників, фармацевтичних препаратів, синтетичного каучуку, вибухових речовин тощо, використовується в медицині як антисептик.

Оцтовий альдегід є важливою сировиною для добування оцтової кислоти, пластичних мас, зокрема фенопластів, лікарських речовин.

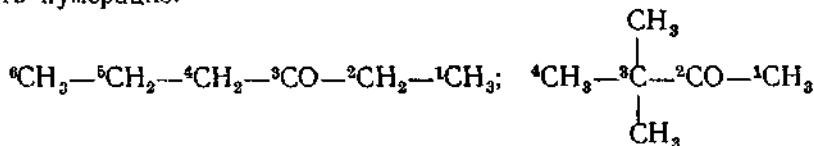
23.6. КЕТОНИ

Визначення. Кетони — це сполуки, молекули яких складаються з двох вуглеводневих радикалів, з'єднаних карбонільною групою >C=O .

Загальна формула кетонів $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$. Радикали (R) можуть бути однаковими і різними (див табл. 63).

Класифікація. Залежно від виду вуглеводних радикалів розрізняють аліфатичні (насенені та ненасенені) і ароматичні кетони (див. табл. 63).

Номенклатура. За міжнародною номенклатурою назва кетону складається з назви відповідного вуглеводню і закінчення -он. Під час вибору головного вуглецевого ланцюга слід пам'ятати, що в нього має входити атом вуглецю карбонільної групи, ближче до якого починають нумерацію:



Гексанон-3

3,3-Диметилбутанон-2

Ізомерія. У кетонів існує ізомерія ланцюга та ізомерія положення карбонільної групи. Так, гексанон-2 і 3,3-диметил-бутанон-2 — ізоме-

ри ланцюга, а гексанон-2 і гексанон-3 — ізомери положення карбонільної групи.

Будова молекули. В молекулах кетонів є карбонільна група такої ж електронної будови, як в альдегідах, але біля неї немає атома водню.

Два вуглеводневі радикали кетону більше екранують атом кисню карбонільної групи, ніж атом водню та вуглеводневий радикал альдегіду, що знижує реакційну здатність кетону. Молекули кетонів полярні.

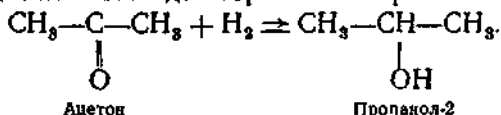
Поширення в природі. Деякі кетони є продуктами метаболізму. Ацетон міститься в сечі хворих на діабет.

Фізичні властивості. За своїми властивостями кетони схожі на альдегіди (див. табл. 63).

Найпростіший кетон (ацетон) — рідина з температурою кипіння 50 °С. Вищі кетони — тверді речовини. Кетони мають запах (деякі — неприємний).

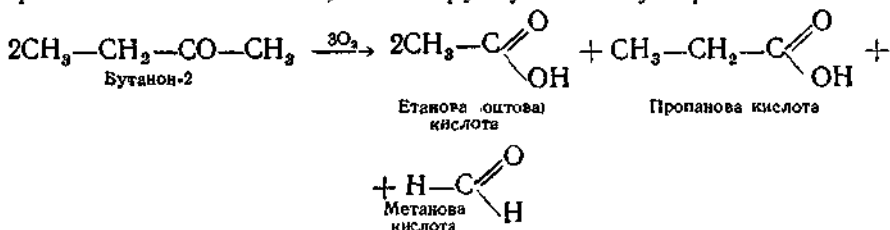
Хімічні властивості. Кетони, як і альдегіди, вступають в реакції відновлення (приєднання водню) і окислення.

Приєднуючи водень за місцем подвійного зв'язку в карбонільній групі, вони відновлюються до вторинних спиртів:

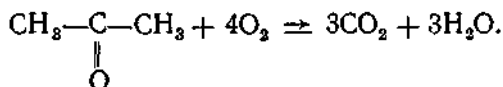


За цієї реакцією одержують вторинні спирти.

Кетони, не маючи атома водню біля карбонільної групи, окислюються з великими труднощами. Вони не реагують ні з оксидом срібла, ні з гідроксидом міді (II). Під дією сильних окисників (концентрованої азотної кислоти) кетони руйнуються й утворюють кислоти:

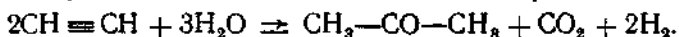


Ацетон горить:



Одержання. Ацетон добувають різними способами — сухою перегонкою дерева, розкладом ацетату кальцію, окисленням ізопропілового спирту, гідратацією ацетилену водяною парою. За останнім способом реакція відбувається за температури 400—600 °С і найвиш-

ті каталізатора, який містить оксиди заліза та марганцю:



Використання. Ацетон як розчинник застосовується у виробництві штучного шовку, бездимного пороху, кіноплівки, лаків, ліків тощо. Він є вихідною речовиною для синтезу багатьох органічних сполук.

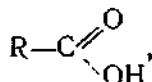
23.7. КАРБОНОВІ КИСЛОТИ

Визначення. Карбовими кислотами називаються органічні сполуки, в молекулах яких містяться одна або кілька карбоксильних груп

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$, сполучених з вуглеводневим радикалом. У мурашиній кислоті $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H—C} \\ \backslash \\ \text{OH} \end{array}$ група з'єднана з атомом водню. Карбоксильна група

складається з карбонільної $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—C} \end{array}$ і гідроксильної —OH .

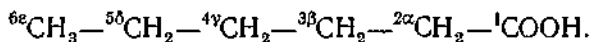
Загальна формула карбових кислот



де R — вуглеводневий радикал.

Класифікація. За числом карбоксильних груп у молекулі розрізняють одноосновні — монокарбонові кислоти, двоосновні — дикарбові і т. д. Залежно від природи вуглеводневого радикалу існують різні гомологічні ряди кислот: аліфатичні насичені (алканові) з загальною формулою $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$, ненасичені алкенові $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$ та алкінові $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{COOH}$ і ароматичні — аренові $\text{C}_6\text{H}_5\text{—R—COOH}$

Номенклатура. За міжнародною номенклатурою назва кислоти утворюється з назви відповідного вуглеводню і закінчення -ова з урахуванням атома вуглецю карбоксильної групи (табл. 64). Для позначення положення замісників у вуглеводневому ланцюгу крім цифр вживають також літери α , β , γ , δ , ϵ :



Часто користуються тривіальними назвами кислот (мурашина, оцтова, масляна, щавлева, молочна, винна, лимонна та ін.).

Ізомерія. У гомологічному ряду насичених аліфатичних монокарбонових кислот існують ізомери вуглеводневого ланцюга (див.

Таблиця 64. Карбонові кислоти

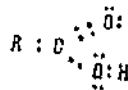
Формула		Назва		Класифікація
емпірична	структурна	тривіальна	міжнародна	
HCOOH		Мурашина	Метанова	Насичена аліфатична монокарбонова
CH ₃ COOH		Оцтова	Етанова	Те ж саме
C ₂ H ₅ COOH		Пропіонова	Пропанова	»
C ₃ H ₇ COOH *		Масляна	Бутанова	»
C ₃ H ₇ COOH *		Ізомасляна	2-Метилпропанова	»
C ₄ H ₉ COOH		Валеріанова	Пентанова	»
C ₆ H ₁₁ COOH		Капронова	Гектанова	»
C ₁₅ H ₃₁ COOH		Пальмітинова	Гексадеканова	»
C ₁₆ H ₃₃ COOH		Маргаритова	Гептадеканова	»
C ₁₇ H ₃₅ COOH		Стеаринова	Октадеканова	»
(COOH) ₂		Шавлева	Етандіонова	Насичена аліфатична дикарбонова
HOOC-(CH ₂)-COOH		Маленова	Пропандіонова	Те ж саме
HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH		Янтарна, бурштинова	Бутандіонова	»

формула		Назва		Класифікація
емпірична	структурна	тривіальна	міжнародна	
C_3H_5COOH		Акрилова	Пропенова	Ненасичена аліфатична монокарбонова
$C_{17}H_{33}COOH$ **		Олеїнова	<i>цис</i> -9-Октадеценова	Те ж саме
$C_{17}H_{33}COOH$ **		Елаїдинова	<i>транс</i> -9-Октадеценова	»
$C_6H_5-C(=O)OH$		Бензойна	Фенілметанова	Ароматична монокарбонова

* Ізомеря пропанової, ** октадеценової кислот.

табл. 64). У ненасичених аліфатичних монокарбонових кислот трапляється ізомерія вуглеводневого ланцюга, положення подвійного чи потрійного зв'язку, *цис*-*транс*ізомерія (олеїнова кислота — *цис*-ізомер, елаїдинова — *транс*ізомер) і міжкласова з складними ефірами.

Будова молекули. Електронна будова карбонових кислот зображується формулою:



просторова — моделлю Стюарта (рис. 37).

В карбоксильній групі карбонільна група $=C=O$ і гідроксильна $-OH$ впливають одна на одну. В результаті властивості групи $-OH$ в кислотах і спиртах, а також властивості карбонільної групи в кислотах і альдегідах різні. Розглянемо механізм такого взаємного впливу. Як відомо, карбонільна група $=C=O$ сильно поляризована — електрони зміщені до атома кисню, атом вуглецю має деякий позитивний заряд. Тому він притягує до себе електрони від атома кисню гідроксигрупи, що викликає зміщення електронної хмари зв'язку

O ← H до атома кисню:



Внаслідок цього зв'язок між атомами водню та кисню дуже послаблюється. Кислоти виявляють більш сильні кислотні властивості, ніж спирти. У свою чергу, гідроксильна група впливає на карбонільну — зміщення електронної пари від атома кисню гідроксигрупи до атома

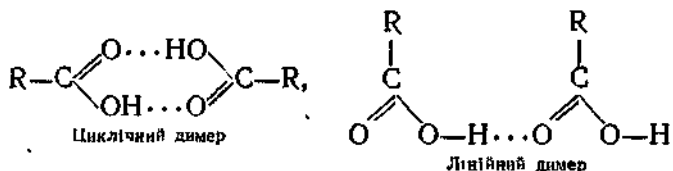


Рис. 37. Модель молекули пальмітинової кислоти за Стюартом

вуглецю частково нейтралізує позитивний заряд вуглецю. В результаті у карбонільній групі π-зв'язок стає міцнішим, зменшується її здатність вступати в реакції приєднання. На відміну від альдегідів водень приєднується до карбонільної групи кислоти лише за особливих умов.

На зв'язок між атомами водню та кисню в гідроксигрупі впливає також вуглеводневий радикал — зі збільшенням негативного індукційного ефекту радикалу сильніше відтягуються електрони від атома кисню гідроксигрупи — сила кислот зростає. Так, хлороцтова кислота є сильнішою за оцтову, ароматична — сильнішою за аліфатичну з таким же числом атомів вуглецю, багатоосновні сильніші за одноосновні. Аліфатичні радикали виявляють позитивний індукційний ефект, тому мурашина кислота сильніша, ніж її гомологи.

Між молекулами кислот виникають водневі зв'язки. Рідкі кислоти складаються з димерів — циклічних або лінійних:



У циклічних димерах між двома молекулами кислот утворюються два водневі зв'язки. Мурашина кислота навіть у газоподібному стані існує у вигляді димерів.

Поширення у природі. Карбонові кислоти містяться в рослинних та тваринних організмах у вільному (лимонна, щавлева, яблучна,

мурашина) і зв'язаному станах (у вигляді складних ефірів, ефірних масел та жирів (оцтова, масляна, стеаринова, олеїнова тощо).

Фізичні властивості. На відміну від альдегідів серед алканових кислот немає газоподібних речовин. Нижчі члени ряду (до пальмітинової кислоти) — рідини з гострим запахом, добре розчинні у воді. Збільшення молекулярної маси обумовлює зниження розчинності у воді. Вищі кислоти (починаючи з пальмітинової) — тверді речовини без запаху, нерозчинні у воді.

Температури кипіння карбонових кислот вищі, ніж відповідних спиртів. Відсутність газоподібних речовин серед кислот, їх добра розчинність і високі температури кипіння пояснюються утворенням більшого числа водневих зв'язків між молекулами кислот порівняно зі спиртами.

Хімічні властивості. Кислотні властивості. Розчини карбонових кислот у воді мають кислий смак, забарвлюють лакмус і метиловий оранжевий у червоний колір, проводять електричний струм, взаємодіють з металами з виділенням водню. Це свідчить, що органічні кислоти вступають у реакції, характерні для кислот (п. 10.4).

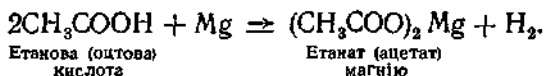
Дисоціацію карбонових кислот у загальному вигляді можна описати рівнянням:



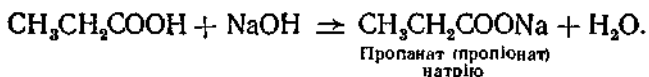
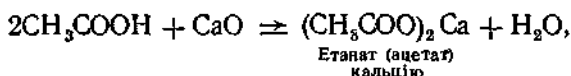
За ступенем дисоціації мурашина кислота є електролітом середньої сили, інші карбонові кислоти належать до слабких електролітів внаслідок впливу вуглеводневого радикалу.

Метали, розташовані в ряду стандартних електродних потенціалів ліворуч від водню, витісняють його з карбонових кислот.

Звичайно, реакція відбувається повільніше, ніж із сильними кислотами, з утворенням солей — іонних сполук:



Внаслідок взаємодії кислот з основними оксидами та основами утворюються солі:



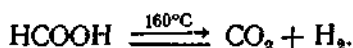
Під час реакцій з солями карбонові кислоти витісняють слабші та легкі кислоти з їх солей:



Мурашина кислота найсильніша в її гомологічному ряді ($K = 2 \cdot 10^{-4}$). Крім кислотних властивостей вона виявляє відновні, характерні для альдегідів, наприклад, вступає в реакцію «срібного дзеркала»:



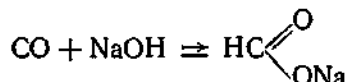
За температури 160 °C мурашина кислота розкладається:



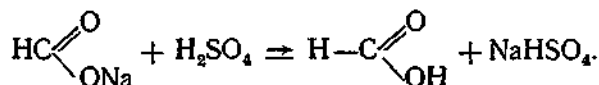
Під дією концентрованої сірчаної кислоти вона зневоднюється:



У промисловості мурашину кислоту добувають у дві стадії. Спочатку нагріванням твердого гідроксиду натрію з оксидом вуглецю (II) добувають метанат (форміат) натрію HCOONa :



Потім у результаті взаємодії цієї солі з холодною сірчаною кислотою одержують мурашину кислоту:



Мурашина кислота широко застосовується в хімічній (як відновник), харчовій (як дезинфікуючий та консервуючий засіб) і текстильній промисловості (для протрави та фарбування тканин), а також у виробництві природного каучуку (як коагулюючий засіб) і медицині.

Оцтова (етанова) кислота. Ця кислота CH_3COOH за звичайної температури — безбарвна рідина з різким характерним запахом, за температури нижче $-16,6$ °C — кристалічна, льодоподібна маса. Тому безводну оцтову кислоту називають «льодяною». Її температура кипіння становить $118,5$ °C, за кімнатної температури вона змішується з водою в будь-яких співвідношеннях. Розчин цієї кислоти з масовою часткою CH_3COOH 3—5 % відомий під назвою столового оцту, 70—80 % — оцтової есенції.

Оцтова кислота виявляє всі хімічні властивості, характерні для карбонових кислот. Вона — слабкий електроліт:



Ступінь її дисоціації становить 1,3 %, константа дисоціації $K = 2 \cdot 10^{-5}$.

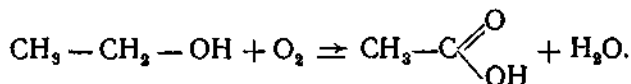
Оцтова кислота змінює колір лакмусу та метилового оранжевого на червоний, взаємодіє з металами, які стоять в ряду стандартних

електродних потенціалів перед воднем, з основами, амфотерними гідроксидами, солями.

Солі оцтової кислоти називаються етанатами або ацетатами. Як іонні сполуки вони добре розчиняються у воді, як солі слабкої кислоти — гідролізуються у водних розчинах.

На відміну від мурашиної оцтова кислота не виявляє властивостей альдегіду.

Оцтову кислоту добувають окисленням етилового спирту під дією бактерій:



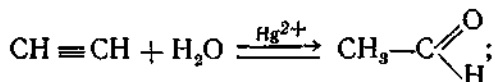
Це найдавніший спосіб її одержання (скисання виноградного вина).

Основний промисловий синтетичний спосіб добування оцтової кислоти складається з трьох стадій:

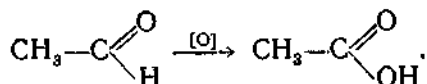
1) крекінгу метану на ацетилен і водень:



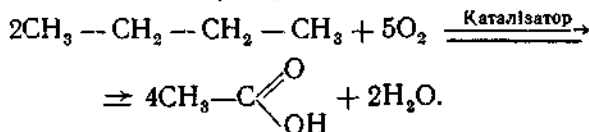
2) добування оцтового альдегіду за реакцією Кучерова:



3) окислення оцтового альдегіду киснем повітря за наявності каталізатора:



Перспективним є новий (економічно більш вигідний) спосіб добування оцтової кислоти з бутану:



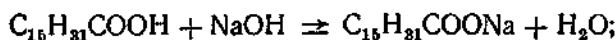
З усіх карбонових кислот оцтова має найбільше практичне значення. Її застосовують у синтезі барвників, для одержання пластмас, ліків (наприклад, аспірину, фенацетину), штучних волокон, негорючої кіноплівки тощо. Солі та інші похідні цієї кислоти використовують для фарбування тканин, у медицині, сільському господарстві (боротьба з бур'янами). Складні ефіри оцтової кислоти, як і ефіри мурашиної, застосовують як розчинники і запахні речовини.

Пальмітинова та стеаринова кислоти. З вищих насичених аліфатичних монокарбонових кислот найважливішими є пальмітинова

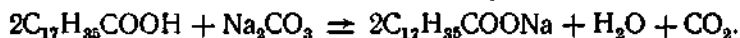


У вигляді складних ефірів гліцерину вони входять до складу рослинних і тваринних жирів.

Ці кислоти — тверді речовини білого кольору, нерозчинні у воді. Вуглеводневі радикали їх молекул містять нерозгалужені ланцюги з 15 і 17 вуглецевих атомів, сполучених σ -зв'язками. Для цих кислот характерні ті ж реакції, що і для інших карбонових кислот. Так, внаслідок взаємодії з розчинами лугів або карбонату натрію вони утворюють солі:



Пальмітат
натрію



Стеарат натрію

Натрієві солі цих кислот розчинні у воді. Вони складають основну частину звичайного твердого мила, оскільки мають миючі властивості. Калієві солі утворюють рідке мило, яке застосовують у медицині.

Миюча дія мила обумовлена будовою його уявної молекули, яка має полярний кінець COO^-Na^+ і неполярний радикал, що містить 12—18 атомів вуглецю. Полярний кінець розчинний у воді, неполярний — у маслі, бруді. Внаслідок цього частки бруду оточуються іонною оболонкою, що розчиняється у воді. Утворюється емульсія жиру у воді, яка далі видаляється разом з милом.

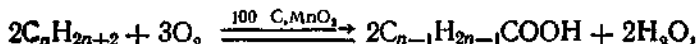
Кальцієві та магнієві солі карбонових кислот не розчиняються у воді, тому мило втрачає миючі властивості в твердій воді.

Із солей карбонових кислот можна знову добути кислоти, діючи на їх водні розчини сильною кислотою:



Вищі карбонові кислоти добувають із жирів (див. гідроліз жирів) і застосовують для виробництва мила.

З метою економії цінної харчової сировини — рослинних і тваринних жирів — зараз розробляються способи виготовлення мила та інших миючих засобів з нехарчових речовин. Карбонові кислоти, необхідні для виробництва мила, добувають способом, який базується на окисленні парафінів:



Зараз синтезовано нові миючі засоби — солі кислих естерів вищих спиртів і сірчаної кислоти (алкілсульфати з загальною формулою $R - CH_2 - O - SO_2 - ONa$). Їх кальцієві та магнієві солі добре розчиняються у воді (на відміну від мила), і можуть використовуватися для прання в твердій воді. Алкілсульфати входять до складу багатьох пральних порошків.

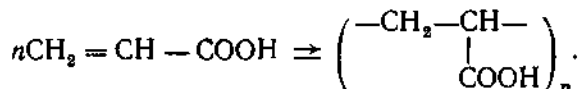
Синтетичні миючі засоби не руйнуються в процесі їх використання, потрапляють у водойми і забруднюють навколишнє середовище. Тому вчені прагнуть створити такі миючі засоби, які в природі могли б знищуватися мікроорганізмами в процесі їх життєдіяльності.

23.9. ПРЕДСТАВНИКИ НЕНАСИЧЕНИХ АЛІФАТИЧНИХ МОНОКАРБОНОВИХ КИСЛОТ

Молекули ненасичених кислот містять один або кілька кратних зв'язків між атомами вуглецю.

Акрилова кислота. Гомологічний ряд ненасичених аліфатичних монокарбонних кислот з одним подвійним зв'язком починається акриловою (пропеновою) кислотою $CH_2 = CH - COOH$, яку можна розглядати як похідну пропілену.

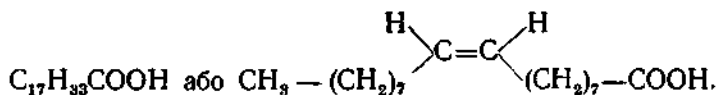
Це — рідина з температурою кипіння $140,9^\circ C$, яка змішується з водою, спиртом, диметиловим етеіром. Оскільки молекула акрилової кислоти містить карбоксильну групу та подвійний зв'язок, вона вступає в реакції, характерні для кислот і ненасичених вуглеводнів. Так, вона утворює солі та ефіри — акрилати і може полімеризуватися з утворенням поліакрилової кислоти:



Акрилову кислоту використовують для одержання поліакрилової кислоти, іонообмінних смол, каучуків, ефірів. Полімери ефірів акрилової кислоти застосовують у виробництві плівок, зубних протезів, лаків, клеїв, просочувальних речовин для паперу, шкіри, деревини та тканин

Олеїнова кислота. Це — представник вищих ненасичених аліфатичних монокарбонних кислот.

Її формула:

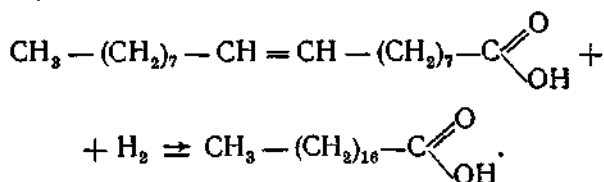


Разом з пальмітиною та стеариною кислотами вона у вигляді складного ефіру гліцерину входить до складу жирів.

У молекулі олеїнової кислоти в середині ланцюга є подвійний зв'язок, який обумовлює цис- і трансізомерію. Олеїнова кислота — цисізомер. Завдяки такій формі молекул її міжмолекулярні зв'язки не дуже сильні, тому вона є рідиною. Форма молекул трансізомера — елаїдинової кислоти обумовлює більші сили взаємодії між ними, то му вона — тверда речовина.

Оскільки в молекулі олеїнової кислоти є подвійний зв'язок, вона може вступати в реакції приєднання з бромом і воднем.

Внаслідок взаємодії з воднем олеїнова кислота перетворюється на стеаринову:



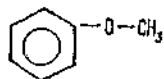
Олеїнову кислоту застосовують для виробництва каучуку, косметичних засобів, ліків, лаків і фарб.

23.10. ЕТЕРИ

Визначення. Етерами називають органічні речовини, молекули яких складаються з двох вуглеводневих радикалів, сполучених атомом кисню. Їх загальна формула $\text{R}-\text{O}-\text{R}$.

Класифікація. Етери бувають симетричними (однакові радикали) та змішаними (різні радикали).

Номенклатура. Вживається ще така загальна назва етерів — прості ефіри. Назва етеру складається з назв двох радикалів і слова етер — диметиловий етер (ефір) $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$, метилфеніловий етер:

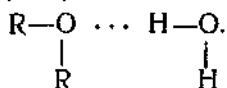


Радикали етерів називають у алфавітному порядку.

Ізомерія. Для етерів характерна ізомерія вуглеводневих радикалів, а також міжкласова з спиртами.

Будова молекул. Чотири орбіталі зовнішнього енергетичного рівня атома кисню знаходяться в стані sp^3 -гібридації, як у воді. Атом кисню зв'язаний з двома атомами вуглецю вуглеводневих радикалів простими ковалентними σ -зв'язками. Кут між ними дорівнює 110° . Він трохи більший за тетраедричний завдяки взаємному відштовхуванню об'ємних вуглеводневих радикалів. Полярність зв'язків $\text{C}-\text{O}$ менша ніж $\text{O}-\text{H}$ у воді, тому молекули етерів не такі полярні, як води.

Вони не утворюють міжмолекулярних водневих зв'язків. Нижчі етери, як і спирти, можуть утворювати їх з молекулами води



Ці явища обумовлюють фізичні властивості етерів.

Фізичні властивості. У етерів температури плавлення та кипіння майже такі, як у алканів з такою ж молекулярною масою; за розчинністю вони схожі на спирти. Нижчі етери — гази або рідини з невеликою густиною, дуже леткі. Під час роботи з ними слід дотримуватися правил безпеки.

Хімічні властивості. Етери реакційно малоактивні, не гідролізуються, легко займаються: $\text{C}_2\text{H}_6\text{O} + 3\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$.

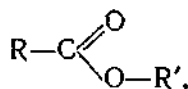
Одержання. Етери добувають дегідратацією спиртів (п. 23.1).

Використання. Ці речовини застосовують як розчинники, деякі — як антидетонатори.

23.11. ЕСТЕРИ

Визначення. Естери — це похідні кисневмісних кислот, у яких гідроксигрупи кислоти заміщені залишками спирту або фенолу.

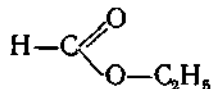
Загальна формула естерів органічних кислот



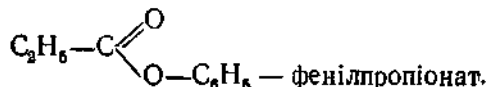
де R, R' — вуглеводневі радикали.

Класифікація. Розрізняють естери органічних та мінеральних кислот (азотної, сірчаної, фосфорної тощо). Серед естерів дво-чи багатосновних кислот є кислоти середні.

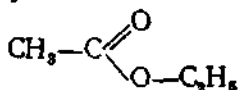
Номенклатура. Вживається ще така загальна назва естерів — складні ефіри. Назви естерів походять від назв кислот і спиртів (або фенолів). Так, естер з формулою



має назви етилметаноат, етилформіат, етиловий ефір форміатної (мурашиної, метанової) кислоти, мурашиноетиловий ефір, з формулами $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{SO}_3\text{H}$ і $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ — етилгідрогенсульфат і диетилсульфат, з формулою



Ізомерія. Для естерів характерна ізомерія кислотних та вуглеводневих радикалів, а також міжкласова — з карбоновими кислотами. Так, ізомером етилетанату



є бутанова кислота $\text{C}_4\text{H}_8-\text{COOH}$.

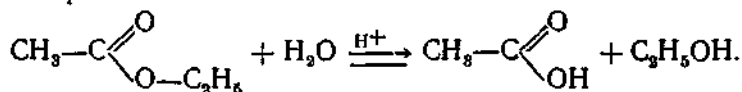
Будова молекули. Молекули естерів складаються з двох структурних елементів — радикалів кислоти та спирту (чи фенолу). Атом кисню, що їх з'єднує, походить від спирту (або фенолу)

Поширення в природі. Естери дуже поширені в природі. Багато з них входить до складу ефірних масел і обумовлює приємний запах квітів, плодів і ягід. Естери триатомного спирту гліцерину та вищих жирних кислот є основою жирів, а вищих одноатомних спиртів та монокарбонних жирних кислот — воску та спермацету

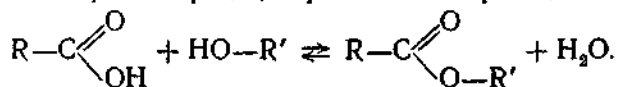
Фізичні властивості. Естери нижчих карбонових кислот і спиртів — безколірні легкі рідини з приємним фруктовим запахом. Оцтово-ізоаміловий естер має запах груші, масляно-бутиловий — ананасу. Естери мінеральних кислот — маслянисті рідини з приємним запахом, вищих спиртів і вищих карбонових кислот — тверді речовини, що майже не мають запаху. Вони мало розчинні у воді і добре — в спирті та інших органічних розчинниках.

Температури плавлення та кипіння естерів нижчих спиртів менші, ніж у відповідних кислот

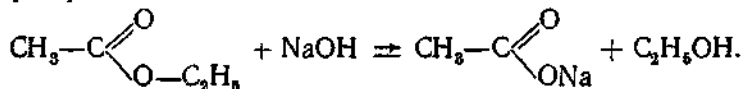
Хімічні властивості. Найважливішою хімічною властивістю естерів є їх взаємодія з водою — гідроліз або омилення. Якщо естер, наприклад оцтово-етиловий, нагрівати з водою за наявності неорганічної кислоти (або луку), утворюються оцтова кислота (чи її сіль) та етиловий спирт:



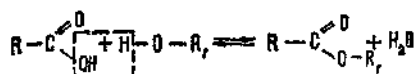
Гідроліз естерів — процес, протилежний реакції етерифікації:



Щоб змстити рівновагу праворуч, точно в бік утворення естеру, треба за принципом Ле Шательє взяти в надлишку вихідну кислоту або спирт, відігнати естер, що утворюється, або видалити воду. Луг необоротно зміщує рівновагу в бік гідролізу, оскільки зв'язує кислоту, утворюючи сіль:



Одержання. Природні естери екстрагують з рослин органічними розчинниками. Промисловий спосіб їх добування базується на реакції етерифікації:

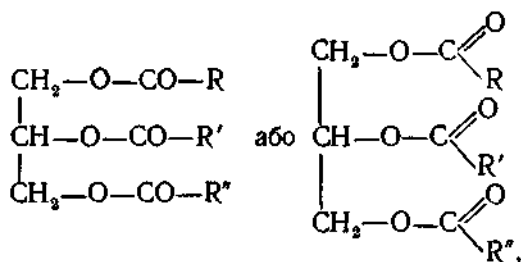


Слід пам'ятати, що в цій реакції вода утворюється з гідроксигрупи кислоти та атома водню спирту.

Використання. Естери застосовують як розчинники, у харчовій промисловості (для приготування фруктових есенцій), косметиці, медицині (ізоамілнітрат, етилнітрат).

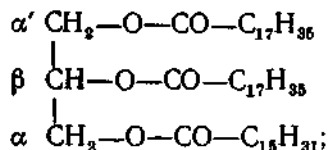
23.12. ЖИРИ

Визначення. Жири — це повні естери триатомного спирту гліцерину та вищих жирних (аліфатичних) монокарбонових кислот. Їх загальна формула

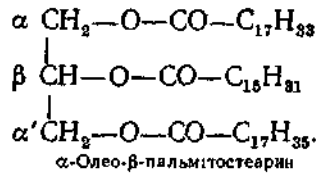


де R, R' і R'' — радикали алканових і алкенових кислот з нерозгалуженим ланцюгом. Найчастіше це радикали стеаринової $C_{17}H_{35}COOH$ ($CH_3 - (CH_2)_{16} - COOH$), пальмітинової $C_{15}H_{31}COOH$ ($CH_3 - (CH_2)_{14} - COOH$) і олеїнової $C_{17}H_{33}COOH$ ($CH_3 - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$) кислот.

Номенклатура. Вживається ще така загальна назва жирів — тригліцериди. Назви жирів походять від назв кислот. Положення залишків кислот позначаються буквами α , β , α' :



α -Пальмітодистеарин, α' -пальмітодистеарат гліцерину



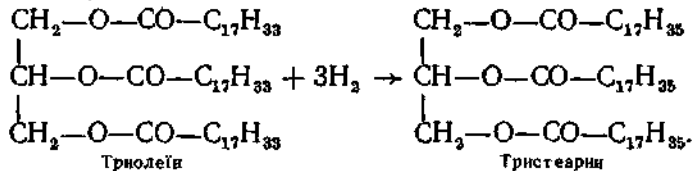
Ізомерія. У тригліцеридів спостерігається ізомерія положення кислотних залишків, що позначається буквами $\alpha\alpha'\beta$.

Поширення в природі. Жири входять до складу рослинних і тваринних організмів. У тварин жири містяться у підшкірній тканині та молоці, у рослин вони накопичуються в плодах, зерні.

Крім тригліцеридів до складу природних жирів входять різні домішки: вільні жирні кислоти, моно- та дигліцериди, вітаміни тощо.

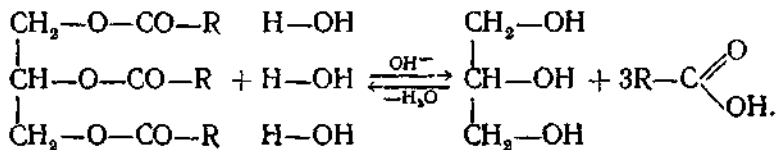
Фізичні властивості. Жири бувають тверді та рідкі. Тверді утворені алкановими кислотами, рідкі — алкеновими. Жири тваринного походження є переважно твердими речовинами (овецький, яловичий), рослинного походження — рідкими (кукурудзяна, маслинова, соєва, соняшникова олії). Жири, як правило, легші за воду, не розчиняються в ній, але утворюють емульсії, добре розчиняються в органічних розчинниках (ефірі, бензолі, бензині тощо). Жири утримують і легко поглинають пахучі речовини. Ця властивість використовується для добування пахучих речовин з квітів. Температура плавлення жирів чітко не визначена, оскільки вони не мають постійного складу.

Хімічні властивості. Г і д р у в а н н я. Чисті тригліцериди, особливо утворені алкановими кислотами, — хімічно досить інертні. Тригліцериди, що є похідними алкенових кислот, вступають в реакції, характерні для ненасичених сполук, наприклад, у реакцію гідронування (гідрогенізації):



На реакції гідрогенізації базується спосіб перетворення рідких жирів на тверді, який застосовується в промисловості для виготовлення маргарину.

Г і д р о л і з. Жири, як і всі естери, під час нагрівання за наявності каталізаторів (оксидів магнію, кальцію, цинку, кислот) вступають у реакцію гідролізу — омилюються:



Ця реакція є оборотною. Для зміщення рівноваги праворуч — у бік утворення гліцерину та карбонової кислоти додають луг. Реакцію гідролізу жирів використовують у промисловості для добування гліцерину, карбонових кислот, мила.

Окислення. Природні жири під час зберігання на повітрі псуються, оскільки під дією активних ферментів частково розкладаються на вільні карбонові кислоти, а ненасичені жирні кислоти окислюються з утворенням альдегідів і кетонів.

Одержання. Жири виділяють з рослинних і тваринних організмів. Спосіб добування жирів на основі реакції етерифікації гліцерину та жирних кислот, винайдений французьким вченим М. Бертло в 1854 р., є економічно не вигідним, і тому в промисловості не застосовується.

Використання. Жири як одна з головних складових частин раціону харчування людини та тварини необхідні для забезпечення нормальної життєдіяльності. В організмі під дією ферментів вони гідролізуються, потім з продуктів гідролізу синтезуються нові жири, характерні для даного організму.

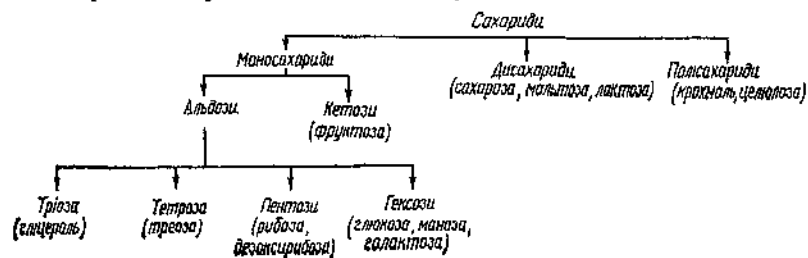
Велика кількість жирів використовується для виробництва мила, гліцерину, карбонових кислот, плівкоутворювачів (оліф, лаків), а також у фармацевтичній та косметичній промисловості.

23.13. ВУГЛЕВОДИ

Визначення. Вуглеводи — це органічні речовини, що належать до класу полігідроксикарбонільних сполук. Багато вуглеводів має склад, що відповідає загальній формулі $C_n(H_2O)_m$, але відомі також вуглеводи іншого складу. Разом з тим, цією формулою можна описати склад деяких органічних сполук, які не належать до вуглеводів (оцтова кислота $C_2H_4O_2$, формальдегід CH_2O).

Класифікація. Вуглеводи поділяють на три групи: моносахариди (не гідролізуються), дисахариди (утворюють під час гідролізу дві молекули моносахаридів) та полісахариди — високомолекулярні речовини (утворюють під час гідролізу n молекул моносахаридів). Серед моносахаридів є альдози, що мають альдегідну групу, та кетози, які містять кетонну групу. Залежно від числа атомів кисню в молекулі розрізняють тріози, тетрози, пентози, гексози тощо.

Класифікацію вуглеводів можна зобразити такою схемою:



Номенклатура. Вживають ще такі загальні назви вуглеводів: сахариди, сахари та тривіальні назви їх представників: глюкоза, фруктоза, маноза, сахароза тощо.

Ізомерія. У моносахаридів існує міжкласова та стереоізомерія. Альдози є ізомерами кетоз з однаковими молекулярними брутто-формулами (альдо- та кетогексози). Стереоізомерія моносахаридів обумовлена просторовою асиметрією вторинних атомів вуглецю (див. будову їх молекул). Серед альдогексоз, як і серед кетогексоз, що мають чотири таких атоми, відомо багато стереоізомерів. Усі ці ізомери є оптично активними речовинами (обертають площину поляризованого світла). Якщо обертання відбувається за годинниковою стрілкою, речовина є правообертаючим оптичним ізомером, проти годинникової стрілки — лівообертаючим. Кожний стереоізомер — моносахарид існує у вигляді двох таких оптичних ізомерів.

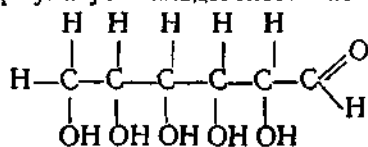
На відміну від інших ізомерів оптичні мають однакові хімічні та фізичні властивості (температури кипіння та плавлення, густину), але різну біологічну активність. Кетогексози ще характеризуються ізомерією положення карбонільної групи в ланцюзі.

Будова молекул. Молекули гексоз мають відкриту або циклічну форму. До складу відкритої молекули входять такі функціональні

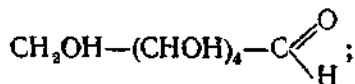
групи: альдегідна (у альдогексоз) — $\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ чи кетонна (кетогексоз)

=C=O та спиртові — первинна $\text{—CH}_2\text{OH}$ і вторинні =CHOH . Альдогексози мають чотири групи =CHOH , кетогексози — три, але у останніх число вторинних атомів вуглецю теж становить чотири (разом з кетонною групою).

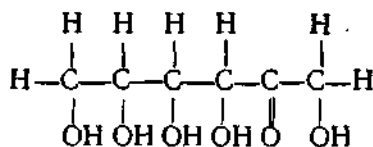
Структурна формула усіх альдогексоз має такий вигляд:



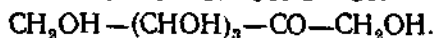
або



фруктози:

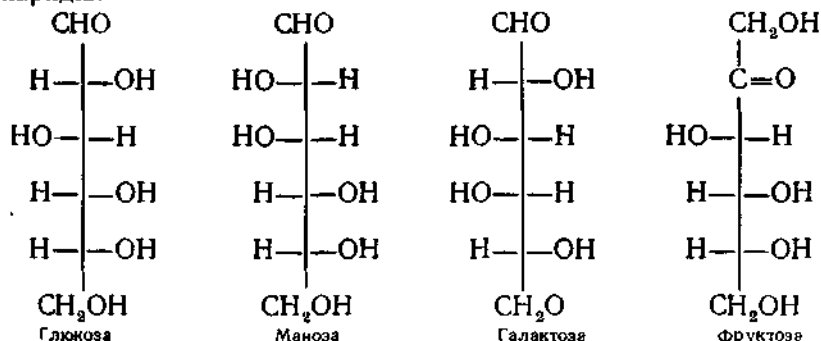


або

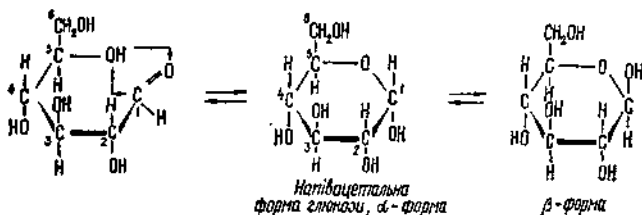


Будову стереоізомерів зображують формулами Фішера, які запропонував німецький хімік Е. Фішер (1852—1919), лауреат Нобе-

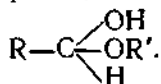
лівської премії 1908 р Наведемо формули деяких стереоізомерів моносахаридів:



Розглянемо утворення циклічної форми гексоз на прикладі глюкози. Вуглецевий ланцюг внаслідок обертання атомів відносно σ -зв'язку може бути не тільки витягнутим, але й загнутим. Тоді карбонільна група $=\text{C}=\text{O}$ наближається до п'ятого атома вуглецю, відбувається внутрішньомолекулярна взаємодія і виникає зв'язок між першим та п'ятим атомами вуглецю через кисень. Так утворюється шестичленне кільце — напівацетальна форма глюкози або будь-якої гексози:



Напівацетальними (напівацеталами) називають продукти взаємодії альдегідів і кетонів із спиртами, які мають таку будову:



У циклічній молекулі немає альдегідної групи. Замість неї біля першого атома вуглецю утворюється гідроксигрупа, яка називається напівацетальною гідроксигрупою. Вона легше вступає в реакції, ніж спиртові гідроксигрупи, тобто є більш реакційноздатною. Ця група може займати різне положення щодо площини молекули. Циклічна форма, в якій напівацетальна гідроксигрупа знаходиться під площиною кільця молекули, називається α -формою, над площиною — β -формою.

Циклічну формулу зображають по-різному. Часто атоми вуглецю в кільці не позначаються (див. формулу бензолу). Щоб було чітко

видно не лише кільце, а й розміщення атомів водню та гідроксигруп щодо площини кільця, англійський вчений У. Хеурс запропонував зображати три зв'язки між атомами вуглецю, повернені вперед до читача, жирними лініями.

Дисахариди мають циклічну будову, яка складається з двох залишків моносахаридів (сахароза — з глюкози та фруктози, мальтоза — з двох залишків глюкози, лактоза — з глюкози та галактози).

Полісахариди (крохмаль, целюлоза) утворені із залишків глюкози.

Поширення у природі. Вуглеводи утворюються в зелених рослинах у результаті фотосинтезу з оксиду вуглецю (IV) та води. Їх масова частка становить близько 80 % сухої маси речовини рослин і до 2% — тваринних організмів.

Вуглеводи відіграють важливу роль у житті людини. Як і жири, вони є джерелом енергії в організмі. Їжа людини приблизно на 70 % складається з вуглеводів. Вуглеводи є сировиною для виготовлення паперу, тканин.

У природі найбільш поширені правообертаючі глюкоза, галактоза, маноза, сахароза, лівообертаюча фруктоза.

Властивості вуглеводів розглянемо на прикладі глюкози, сахарози, крохмалю та целюлози.

23.14. ГЛЮКОЗА

Глюкоза має брутто-формулу $C_6H_{12}O_6$.

Класифікація. Глюкоза є моносахаридом, альдогексозою.

Номенклатура. Вживається ще така назва глюкози — виноградний цукор.

Ізмерія. Правообертаюча природна глюкоза має ізомеру класі кетогексоз — фруктозу та п'ятнадцять стереоізомерів у класі альдогексоз, з яких один — лівообертаюча глюкоза, одержана синтетичним шляхом.

Існують ізомери природної глюкози з молекулами відкритої (альдегідної) та циклічної форм. Залежно від просторового положення напівацетальної гідроксигрупи розрізняють α - і β -циклічні форми правообертаючої глюкози.

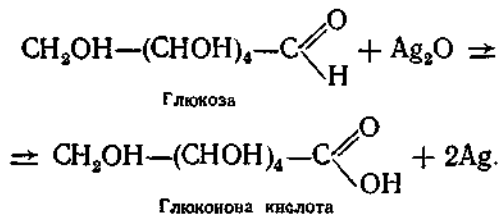
Будова молекули. У кристалічному стані молекули глюкози мають циклічну будову. У водних розчинах у стані динамічної рівноваги існують альдегідна та циклічна форми (переважає β -форма): α -форма \rightleftharpoons альдегідна форма \rightleftharpoons β -форма.

Поширення в природі. Глюкоза міститься майже в усіх органах рослин — плодах, корінні, листі, квітках. Багато її є у винограді, цукровій тростині, цукрових буряках, солодких фруктах, ягодах. Глюкоза входить до складу тваринних організмів. Її масова частка у крові людини становить близько 0,1 %.

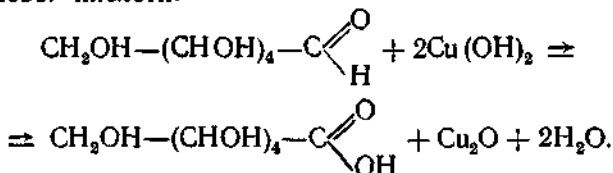
Фізичні властивості. Глюкоза — безбарвна, кристалічна, оптично-активна речовина, добре розчиняється у воді, солодка на смак. У подрібненому стані вона має білий колір. Температура її плавлення становить 146 °С.

Хімічні властивості. Глюкоза вступає в реакції, характерні для альдегідів, спиртів і напівацеталей.

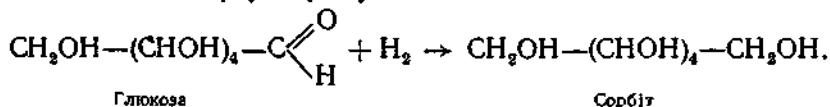
Реакції за участю альдегідної групи. Відновні властивості. Глюкоза вступає в реакцію «срібного дзеркала»:



Під час кипіння вона окислюється гідроксидом міді (II) також до глюконової кислоти:

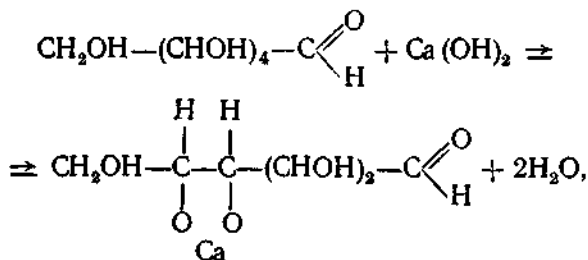


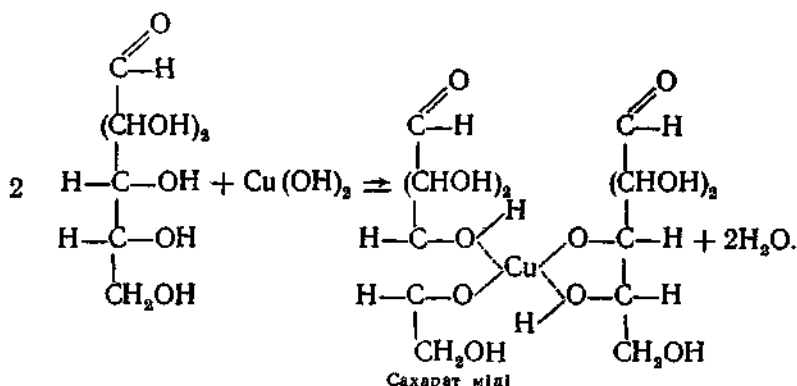
Окисні властивості. Глюкоза відновлюється воднем до шестиатомного спирту сорбіту:



Реакції глюкози з аміачним розчином оксиду срібла (I), гідроксидом міді (II) та воднем підтверджують наявність альдегідної групи в її молекулі.

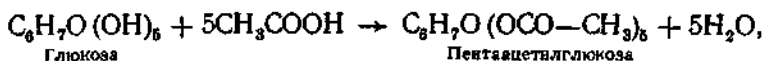
Реакції за участю спиртових груп. Взаємодія з гідроксидами металів з утворенням сахаратів:





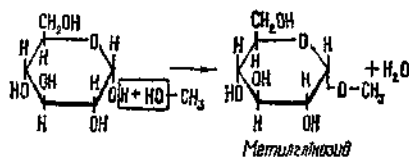
Сахарат міді — комплексна сполука синього кольору. Останню реакцію використовують для виявлення цукру в сечі.

З карбоновими кислотами глюкоза утворює естери за реакцією етерифікації. Так, одна молекула глюкози взаємодіє з п'ятьма молекулами оцтової кислоти:



Ця реакція підтверджує наявність у молекулі глюкози п'яти спиртових гідроксигруп.

Реакції за участю напівацетальної гідроксигрупи. Глюкоза взаємодіє із спиртами з утворенням речовин, подібних до естерів, — глікозидів:



Ця реакція характерна для напівацеталей. Вона підтверджує наявність у молекулі глюкози напівацетальної гідроксигрупи.

Глікозиди містяться в рослинах. Вони застосовуються в медицині як серцеві засоби.

Бродіння. Відомо кілька видів бродіння — спиртове, молочнокисле тощо. Під дією ферментів дріжджів відбувається спиртове бродіння глюкози, внаслідок якого утворюються етанол та оксид вуглецю (IV):



Під дією інших ферментів можуть утворюватися оцтова, молочна та масляна кислоти, ізопропіловий спирт, ацетон.

Окислення. В організмах людини та тварин глюкоза окислюється з виділенням енергії, необхідної для життєдіяльності.

Одержання. В промисловості глюкозу добувають гідролізом крохмалю та клітковини.

Використання. Глюкозу використовують в медицині, для виготовлення кондитерських виробів, дзеркал та іграшок (сріблення), обробки тканин і шкір.

23.15. САХАРОЗА

Сахароза має брутто-формулу $C_{12}H_{22}O_{11}$.

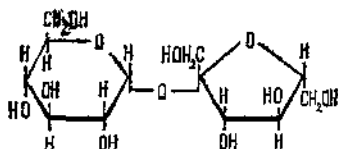
Класифікація. Сахароза є дисахаридом.

Номенклатура. Вживається ще назва сахарози — буряковий або тростинний цукор.

Ізомерія. Природна сахароза є правообертаним ізомером. Найбільш поширені її природні ізомери — мальтоза та лактоза, молекулярна формула яких така ж, як у сахарози.

Мальтоза (солодовий цукор) утворюється з крохмалю під дією солоду. Лактоза (молочний цукор) міститься в молоці, має високу поживність.

Будова молекули. Молекула сахарози складається із залишків глюкози та фруктози (циклічна α -форма), сполучених між собою атомами кисню:

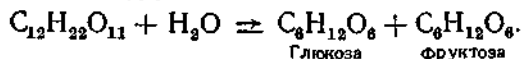


У молекулі сахарози немає альдегідної, карбонільної та напівацетальної гідроксильної груп. Тому хімічні властивості сахарози відрізняються від властивостей моносахаридів.

Поширення в природі. Сахароза міститься в цукрових буряках, стеблах цукрових тростин, соці берези, багатьох плодах і овочах.

Фізичні властивості. Сахароза — безбарвна, кристалічна, оптично активна речовина, розчинна у воді, солодка на смак. У подрібненому стані вона має білий колір. Температура плавлення становить $111^{\circ}C$.

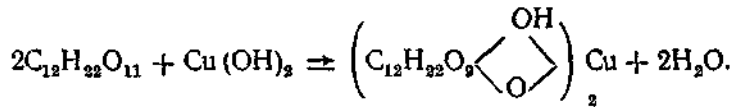
Хімічні властивості. Гідроліз. Під час нагрівання за наявності іонів водню сахароза гідролізується з утворенням двох моносахаридів — глюкози та фруктози:



Тому сахарозу називають дисахаридом.

Спиртові властивості сахарози. Сахароза, як і глюкоза, легко взаємодіє з гідроксидами металів. Якщо до розчину сахарози додати розчин гідроксиду міді (II), утворюється яскравосиній розчин комплексної сполуки — сахарату міді, яка за будовою

подібна до сполуки глюкози з міддю:



У розчині сахарози суспензія гідроксиду кальцію розчиняється з утворенням сахарату кальцію, який за будовою подібний до сполуки глюкози з кальцієм.

Сахароза не вступає в реакцію «срібного дзеркала» та не відновлюється іншими відновниками.

Одержання. Сахарозу добувають на заводах з цукрових буряків та цукрової тростини.

Використання. Сахароза застосовується в харчовій промисловості

23.16. КРОХМАЛЬ

Склад крохмалю описується формулою $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$

Класифікація. Крохмаль є полісахаридом.

Будова молекули. Крохмаль — природний полімер. Макромолекули в крохмалю неоднакові за структурою та розмірами — молекули лінійної структури містять кілька сотень ланок $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, їх молекулярна маса становить кілька сотень тисяч, молекули розгалуженої структури складаються з кількох тисяч ланок $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$, їх молекулярна маса — кілька мільйонів (рис. 38).

Молекули крохмалю складаються переважно із залишків молекул α -циклічної форми правообертаючої глюкози:

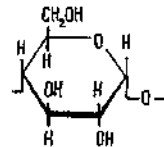
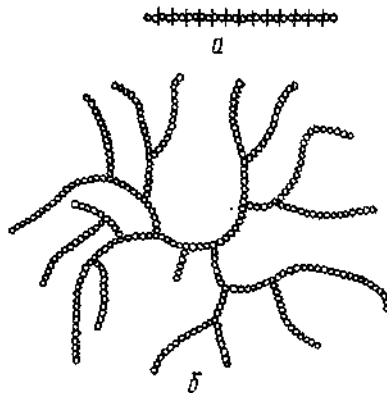
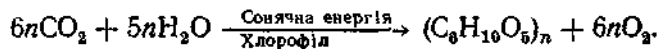


Рис. 38. Будова молекули крохмалю
а — лінійна, б — розгалужена

ва частка крохмалю в бульбах картоплі становить близько 20 %, у зернах пшениці та кукурудзи — 70, рису — близько 80 %.

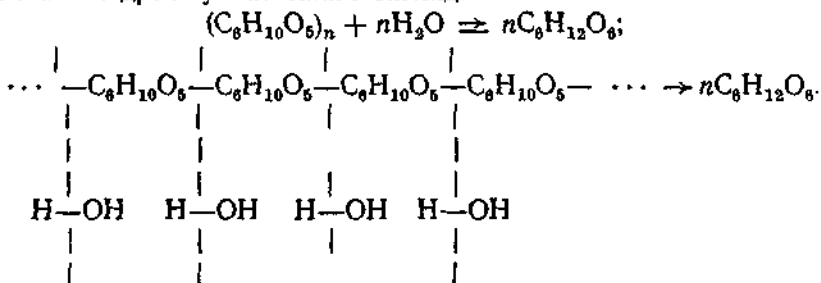
Процес фотосинтезу описується загальним рівнянням:



Фізичні властивості. Крохмаль — білий порошок, нерозчинний у холодній воді, спирті, ефірі. У гарячій воді він набухає і утворює колоїдний розчин — клейстер.

Хімічні властивості. Крохмаль не має відновних властивостей альдегідів — не відновлює гідроксид міді (II), не вступає в реакцію «срібного дзеркала».

Гідроліз. Під час нагрівання з водою за наявності кислоти або під дією ферментів крохмаль гідролізується. Спочатку утворюються проміжні продукти з меншою відносною молекулярною масою, ніж у крохмалю, — полісахариди декстрини, потім — ізомер сахарози — мальтоза. Кінцевим продуктом гідролізу є глюкоза. Сумарне рівняння гідролізу має такий вигляд:



Здатність гідролізуватися — важлива хімічна властивість крохмалю. На реакції гідролізу крохмалю базується промисловий метод добування глюкози.

Взаємодія з йодом. Під дією йоду на крохмаль утворюється речовина синього кольору. Це дуже чутлива реакція використовується для визначення крохмалю та йоду.

Одержання. Крохмаль добувають переважно з картоплі, рису, кукурудзи. Крохмаль харчових продуктів (хліба, картоплі, круп) у цілому задовольняє потребу людини у вуглеводах. В організмі людини крохмаль, як і жири, гідролізується, засвоюється кінцевий продукт гідролізу крохмалю — глюкоза.

Використання. Крохмаль застосовується у виробництві антибіотиків, вітамінів, ковбас, кондитерських виробів, у медицині, для крохмалення білизни, обробки тканин. Багато його переробляють на етиловий спирт, глюкозу, декстрини та інші речовини.

23.17. ЦЕЛЮЛОЗА

Целюлоза є полісахаридом. Вона має таку ж формулу, як і крохмаль — $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$.

Будова молекули. Целюлоза, подібно до крохмалю, є природним полімером. Молекули деяких видів целюлози містять до 40 тисяч ланок $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ (відносна молекулярна маса — кілька мільйонів).

Макромолекули крохмалю та целюлози різняться за структурою. Макромолекули крохмалю складаються із залишків молекул α -глюкози і мають лінійну та розгалужену структуру (див. рис. 38). Молекули целюлози утворені залишками молекул β -глюкози і характеризуються лише лінійною структурою (рис. 39). Внаслідок цього, на відміну від крохмалю, целюлоза легко утворює волокна і не входить до складу продуктів харчування людини. В молекулах целюлози немає альдегідної, карбонільної та напівацетальної гідроксигруп. Вони містять лише спиртові гідроксигрупи, які обумовлюють її властивості багатоатомного спирту

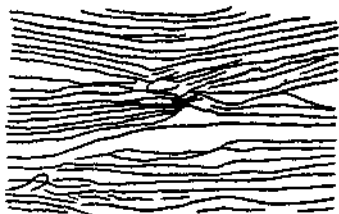


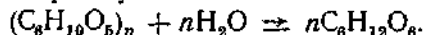
Рис. 39. Орієнтоване розташування макромолекули целюлози

Поширення у природі. Целюлоза є головною складовою частиною оболонок клітин вищих рослин. Її масова частка в деревині становить близько 50 %, у волокнах бавовни — до 98, у корі джута — до 75 %. Гігроскопічна вата та фільтрувальний папір — майже чиста целюлоза.

Фізичні властивості. Целюлоза (клітковина) — біла тверда волокниста речовина, без смаку та запаху і, нерозчинна у воді та органічних розчинниках. Вона не має постійної температури плавлення.

Хімічні властивості. Целюлоза, як і крохмаль, не виявляє відновних властивостей альдегіду — не окислюється гідроксидом міді (II), не вступає в реакцію «срібного дзеркала».

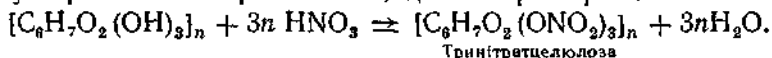
Г і д р о л і з. Целюлоза, подібно до крохмалю, гідролізується під дією розбавлених кислот. Кінцевим продуктом гідролізу є глюкоза. Сумарне рівняння гідролізу целюлози має такий вигляд:



Здатність гідролізуватися — важлива хімічна властивість целюлози. Глюкозу, що утворюється внаслідок гідролізу целюлози, переробляють на етанол. Етанол, добутий з деревини, називається гідролізіним. У виробництві гідролізного спирту і з деревини замінює 1,5 т картоплі або 0,7 т зерна.

Реакція естерифікації. Целюлоза в кожній ланці $C_6H_{10}O_5$ має по три спиртові гідроксигрупи, завдяки яким може утворювати етери та естери.

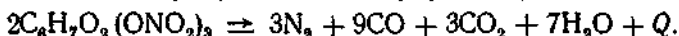
Під час взаємодії целюлози з концентрованою азотною кислотою за наявності концентрованої сірчаної кислоти (водопоглинаючий засіб) утворюються естери — моно-, ди- та тринітратцелюлози:



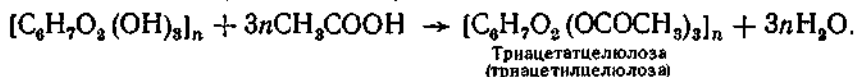
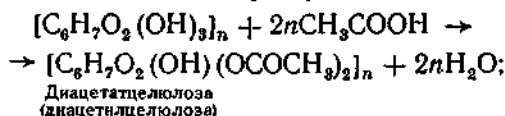
Тринітратцелюлоза

Нітрати целюлози — надзвичайно горючі. Тринітратцелюлоза (піроксилін) — вибухова речовина, що використовується для вироб-

ництва бездимного пороху. Під час вибуху вона розкладається:



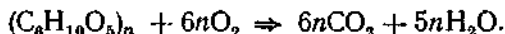
Целюлоза з оцтовою кислотою утворює оцтовокислі естери:



Диацетат- та триацетатцелюлози застосовуються у виробництві штучного ацетатного волокна. Людина здавна використовує природні волокнисті матеріали для виготовлення одягу та інших побутових виробів. Прикладами природних волокнистих матеріалів рослинного походження є льон, бавовна, коноплі (складаються з целюлози), тваринного — вовна, шовк (складаються з білків).

На сьогодні широко використовують хімічні волокна, які добувають хімічними методами. Хімічне волокно називається штучним, якщо його добувають переробкою природних полімерних матеріалів (наприклад, целюлози) або синтетичним, коли його одержують із синтетичних матеріалів. Штучне ацетатне волокно має цінні властивості — воно досить міцне, м'яке, майже не бгається, мало збігається від прання, має приємний блиск. Його недоліком є те, що воно менш гігроскопічне, ніж природне бавовняне, і накопичує статичні електричні заряди.

Горіння. Целюлоза добре горить:



Термічний розклад. Під час нагрівання без доступу повітря целюлоза розкладається з утворенням деревного вугілля, води та летких органічних речовин (метанолу, оцтової кислоти, ацетону тощо).

Використання. Целюлозу в складі деревини використовують як будівельний матеріал і для виготовлення різних столярних виробів, у складі волокнистих матеріалів (бавовни, льону, конопель) — для виготовлення ниток, тканин, канатів. Багато целюлози переробляють на папір, етиловий спирт, вату, прості та складні ефіри, які є сировиною для виробництва штучних волокон (віскозних, ацетатних), штучної шкіри, пластичних мас (целулоїду, целофану), лаків, електроізоляційних покриттів, негорючої кіноплівки, іонітів, медичного колодію тощо.

24. АЗОТОВІСНІ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ

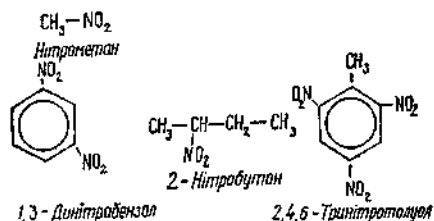
24.1. НІТРОСПОЛУКИ

До азотовісних органічних сполук належать різні класи речовин: нітросполуки, аміни, амінокислоти тощо. Вони відіграють важливу роль у природі, оскільки білки — найголовніша складова частина всіх живих організмів — складаються з амінокислот.

Визначення. *Нітросполуки* — це похідні вуглеводнів, у яких атом водню заміщується на нітрогрупу. Азот цієї групи безпосередньо сполучається з вуглецем. Загальна формула нітросполук $R-(NO_2)_n$. Нітрогліцерин і тринітроцелюлоза не належать до нітросполук, хоча містять групу $-NO_2$. Їх нітрогрупа сполучається з атомом вуглецю через атом кисню. Вони — естери азотної кислоти.

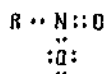
Класифікація. Залежно від природи вуглеводневого радикалу розрізняють аліфатичні та ароматичні нітросполуки.

Номенклатура. Назви нітросполук складаються з назв вихідних вуглеводнів з додаванням префіксу нітро-, динітро- тощо:

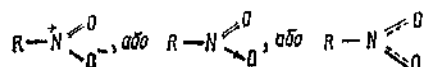


Ізомерія. Для нітросполук характерна ізомерія вуглеводневого радикалу та положення нітрогрупи в ланцюзі або бензольному ядрі.

Будова молекули. Електронна формула нітросполук має такий вигляд:



Атом азоту в нітросполуках сполучений з іншими атомами чотирма парами електронів — він чотиривалентний. Один зв'язок між атомами азоту та кисню утворений за рахунок пари електронів, що належала раніше атому азоту. Під час формування цього зв'язку виникають такі заряди: на атомі азоту $+1$, на атомах кисню -1 . Обидва кисневих атоми рівноцінні, тому на кожному з них виникає заряд $-1/2$. Структурну формулу нітросполук можна записати так:

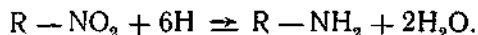


Різноманітні заряди на атомі азоту та двох атомах кисню обумовлюють полярний характер нітросполук.

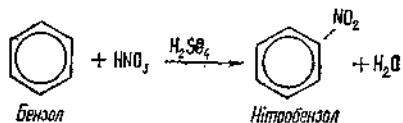
Поширення у природі. Кількість природних нітросполук невелика. Вони містяться в деяких рослинах, грибах, входять до складу антибіотиків, що утворюються пліснявою. Так 1-феніл-2-нітроетан є в ефірних маслах, одержаних з кори лаврових дерев, 3-нітропропанова кислота — в грибах, в коренях бобових. Вживання продуктів, що їх містять, призводить до отруєння. Це пояснюється токсичністю нітросполук, які є клітинними отрутами. Вони вражають печінку, органи дихання.

Фізичні властивості. Як полярні речовини нітросполуки — рідини з високими температурами кипіння або тверді речовини з характерним запахом.

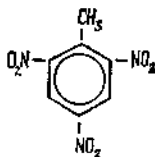
Хімічні властивості. Нітросполуки за хімічними властивостями подібні до азотної кислоти — вони є окисниками. Під дією водню нітросполуки відновлюються до амінів:



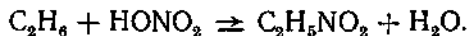
Одержання. Нітросполуки добувають введенням нітрогрупи в молекулу органічної речовини — нітруванням. Серед вуглеводнів легше за інші нітруються ароматичні та їх похідні. Реакція нітрування відбувається за участю нітруючої суміші, що складається з концентрованих азотної та сірчаної кислот:



Продукт нітрування толуолу — тринітротолуол — вибухова речовина:



Насичені вуглеводні нітрують парою азотної кислоти з масовою часткою HNO_3 10—15 % за температури 140—175 °С та в умовах підвищеного тиску:



Використання. Нітросполуки використовуються як розчинники. Вони є проміжними продуктами у виробництві барвників, вибухових речовин, антибактеріальних препаратів, зокрема антибіотиків і репелентів.

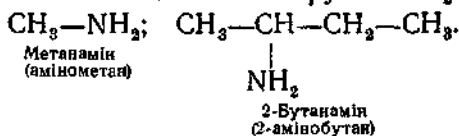
24.2. АМІНИ

Визначення. Амінами називаються продукти заміщення одного, двох або трьох атомів водню в аміаку NH_3 вуглеводневими радикалами.

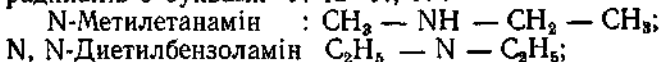
Класифікація. Залежно від числа атомів водню аміаку, заміщених радикалами, розрізняють такі аміни: первинні з загальною формулою $R - NH_2$, вторинні $\begin{matrix} R \\ \diagup \\ NH \\ \diagdown \\ R' \end{matrix}$ та третинні $-R' - N \begin{matrix} R'' \\ \diagup \\ \\ \diagdown \\ R''' \end{matrix}$.

За природою вуглеводневого радикалу аміни поділяють на аліфатичні, аліциклічні, ароматичні та гетероциклічні.

Номенклатура. Назви первинних амінів складаються з назви вуглеводню із закінченням -амін. Цифрою після назви вказують положення аміногрупи. Використовуються також назви амінів як похідних вуглеводнів із замісником — аміногрупою NH_2 :



Назви вторинних і третинних амінів утворюють від назви найбільшого вуглеводневого радикалу, перед яким ставлять назви інших радикалів з буквами N та N, N:

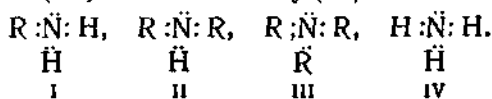


Симетричні (з однаковими радикалами) вторинні та третинні аміни називають також, додаючи до назви радикалу префікси ди- або три-: $NH(C_6H_5)_2$ -дифеніламін, $(CH_3)_3N$ — триметиламін.

Ізмерія. Ізмерія амінів обумовлена ізмерією вуглецевого ланцюга, положенням аміногрупи в ньому та міжгруповою ізмерією. Розглянемо такі аміни:

$CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - NH_2$ — бутанамін (I); $CH_3CH(CH_3) - CH_2 - NH_2$ — 2-метилпропанамін (II); $CH_3 - CH(NH_2) - CH_2 - CH_3$ — бутанамін-2 (III); $(CH_3)_2N - C_2H_5$ — етилдиметиламін (IV); $(C_2H_5)_2NH$ — диетиламін (V); $CH_3 - NH - C_3H_7$ — метилпропіламін (VI). Серед них речовини, позначені цифрами I, II є ізмерами вуглецевого ланцюга, I і III — положення аміногрупи в ньому, I, IV, V, VI — міжгрупові.

Будова молекули. Електронні формули первинного (I), вторинного (II), третинного (III) амінів та аміаку (IV)



У всіх амінів, як і в аміаку, орбіталі атома азоту перебувають у стані sp^3 -гібридизації і мають вільну неподілену електронну пару, за рахунок якої атом азоту може приєднувати до себе протон H^+ води або кислот. Тому аміни, як і аміак, виявляють основні властивості. Аміни — органічні основи. Їх амініні групи, як і молекули аміаку, — пірамідальної форми з кутами $C-N-C$ або $C-N-H$, що дорівнюють куту $H-N-H$ у аміаку ($\sim 107^\circ$). Радикали мають таку будову: алкільні — тетраедричну, арильні — площинну (рис. 40 і 41).

Аміни — полярні сполуки, які, за винятком третинних, утворюють міжмолекулярні водневі зв'язки. Усі аміни з водою утворюють водневі зв'язки. Радикали та аміногрупи взаємно впливають один на одного.

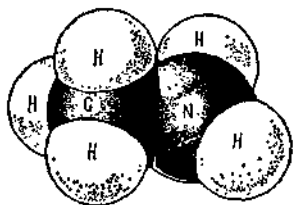


Рис. 40. Модель молекули метанаміну

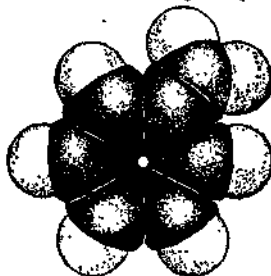


Рис. 41. Модель молекули аніліну

Аліфатичні аміни є сильнішими основами, ніж аміак, ароматичні — слабкішими внаслідок різних індукційних ефектів радикалів (п. 22.2).

В ароматичних амінах із збільшенням числа вуглеводневих радикалів основність слабшає, а в аліфатичних — посилюється.

За посиленням основних властивостей аміак, первинні, вторинні, третинні аліфатичні та ароматичні аміни можна розташувати у такій послідовності:



Аміногрупа, в свою чергу, впливає на властивості радикалу. В ароматичних амінах рухливість атомів водню бензольного ядра зростає порівняно з бензолом. Так, анілін $C_6H_5NH_2$ легше вступає в реакції заміщення, ніж бензол.

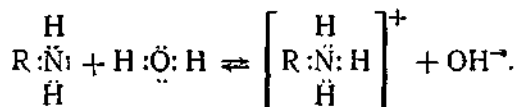
Поширення в природі. Аміни є продуктами метаболізму живих організмів.

Фізичні властивості. Температури плавлення та кипіння амінів вищі, ніж неполярних сполук з тією ж молекулярною масою, але нижчі, ніж спиртів або карбонових кислот.

Метанамін, диметиламін, триметиламін — гази, добре розчинні у воді, мають запах аміаку. Середні члени гомологічного ряду — рідини, вищі — тверді речовини з запахом риби, нерозчинні у воді.

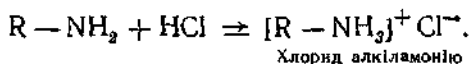
Хімічні властивості. Аміни за хімічними властивостями подібні до аміаку. Для них характерні основні властивості.

Основні властивості. Взаємодія з водою. Аміни розчиняються у воді, утворюючи іон алкіламонію $[\text{RNH}_3]^+$, що супроводжується появою у розчині гідроксид-іонів:



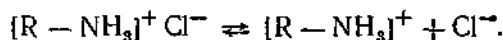
Внаслідок цього водні розчини амінів мають лужну реакцію. Вони змінюють колір індикаторів: фенолфталеїну — на малиновий, лакмусу — на синій. Іон алкіламонію має таку ж будову, як іон амонію. Це — комплексний тетраедричний іон, у якому азот є чотиривалентним з ступенем окислення —3.

Взаємодія з кислотами. Аміни, як і аміак, реагують з мінеральними кислотами, утворюючи солі:



Ця реакція може відбуватися в газоподібному стані, в розчинах і з твердими амінами.

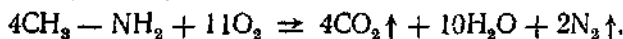
Алкіламонієві солі, як і солі амонію, — тверді речовини іонної будови, що не мають запаху і добре розчиняються у воді. У водних розчинах вони повністю дисоціюють:



Під дією лугів (особливо під час нагрівання) ці сполуки розкладаються з виділенням вільних амінів:



Горіння. На відміну від аміаку аміни горять на повітрі (згадайте за яких умов горить аміак):



Одержання. Аміни добувають відновленням нітросполук (п. 24.1).

24.3. АНІЛІН

Молекулярна формула аніліну $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$.

Класифікація. Анілін — представник первинних ароматичних амінів.

Номенклатура. Вживаються ще такі назви аніліну — бензоламін і феніламін.

Будова молекули. Електронна та структурна формули аніліну мають такий вигляд:



Радикал феніл C_6H_5 — виявляє негативний індукційний ефект, притягує до себе неподілену електронну пару азоту аміногрупи, яка спряжується з шести- π -електронною хмарою радикалу фенілу. Внаслідок цього електронна густина на атомі азоту зменшується і він слабкіше зв'язує іон водню, ніж в аміаку та алкіламінах. Тому основні властивості аніліну слабкіші, ніж алкіламінів. Згадайте, що у фенолі C_6H_5OH радикал феніл притягує до себе електрони атома кисню гідроксигрупи і посилює кислотні властивості речовини.

Фізичні властивості. Анілін — безбарвна масляниста дуже отруйна рідина з характерним запахом, малорозчинна у воді. На повітрі вона темніє внаслідок окислення.

Хімічні властивості. Основні властивості. Анілін — слабка основа. Він не взаємодіє з водою, його водні розчини не змінюють забарвлення індикаторів.

З сильними кислотами анілін утворює солі:



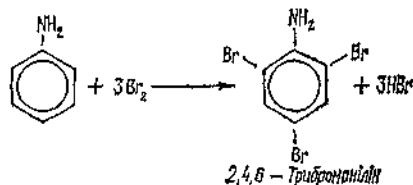
Хлорид феніламонію

Хлорид феніламонію (солянокислий анілін) добре розчиняється у воді. Внаслідок дії на нього лугу виділяється анілін у вільному стані:



Реакції бензольного ядра. Атоми водню бензольного ядра аніліну легко заміщуються на галогени, нітро- та сульфогрупи. Ці реакції відбуваються значно легше, ніж у бензолу, замісники займають орто- та пара-положення щодо аміногрупи, оскільки вона впливає на бензольне ядро як замісник першого роду (згадайте аналогічний характер впливу гідроксигрупи $-OH$ у фенолі).

Під дією бромної води на водний розчин аніліну виділяється білий осад триброманіліну:



Бензол, як відомо, з бромною водою не взаємодіє.

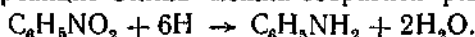
Окислення. Анілін легко окислюється киснем повітря та іншими окисниками, утворюючи продукти різного кольору.

Під час взаємодії з хлорним вапном CaOCl_2 виникає характерне фіолетове забарвлення. Ця реакція є найбільш чутливою якісною реакцією на анілін.

Внаслідок взаємодії аніліну з хромовою сумішшю (концентрована сірчана кислота та дихромат калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) утворюється чорний осад, який називають чорним аніліном. Він нерозчинний у воді, стійкий до дії мила та світла, використовується як стійкий барвник (для фарбування тканин та хутра).

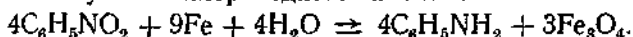
Одержання. Метод добування аніліну відновленням нітробензолу, відкритий у 1840 р. російським вченим М. Зініним (1812—1880), мав велике значення для розвитку хімії та хімічної промисловості.

Схематично реакцію Зініна можна зобразити рівнянням:



М. Зінін застосував як відновник сульфід амонію.

Основним способом добування аніліну є відновлення нітробензолу залізом за участю хлороводневої кислоти:



Зараз застосовують каталітичне відновлення нітробензолу. Відновником є водень, одержаний електролітичним способом або з водяного газу.

Використання. Анілін — один з найважливіших продуктів хімічної промисловості. Він є вихідною речовиною для добування анілінових барвників, ліків (сульфаніламідів), вибухових речовин, високомолекулярних сполук тощо.

24.4. АМІНОКИСЛОТИ

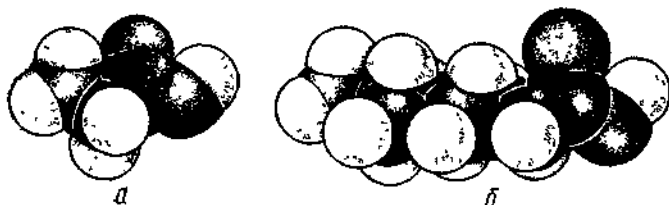
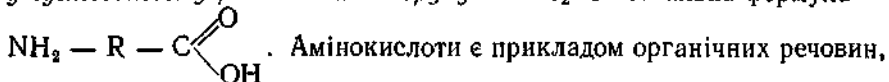


Рис. 42. Модель молекули амінокислот:

а — амінооцтова; б — аміноаланінова

Визначення. Амінокислоти — це органічні кислоти, що містять у вуглеводневому радикалі аміногрупу $-\text{NH}_2$. Їх загальна формула —

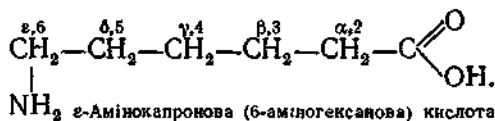


Амінокислоти є прикладом органічних речовин, які мають кілька різних функціональних груп — аміно- та карбоксильну (табл. 65).

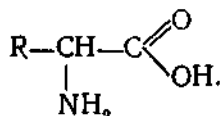
Класифікація. Залежно від числа аміно- та карбоксигруп розрізняють такі кислоти: моноамінокарбонові $\text{NH}_2 - \text{R} - \text{COOH}$; ди-

аміномоноткарбовоні $(\text{NH}_2)_3 - \text{R} - \text{COOH}$; моноамінодоткарбовоні $\text{NH}_2 - \text{R} (\text{COOH})_2$, діамінодоткарбовоні $(\text{NH}_2)_2 - \text{R} - (\text{COOH})_2$.

За положенням аміногрупи щодо карбоксильної розрізняють α -, β -, γ -, δ -та ϵ -амінокислоти (рис. 42). Вживають також цифрові позначення положення замісників:



Найбільше біогенетичне значення мають α -амінокислоти, з яких побудовані білки. Їх загальна формула має такий вигляд:



Аміногрупа цих амінокислот знаходиться біля сусіднього в карбоксильним атома вуглецю.

Залежно від природи вуглеводневого радикалу розрізняють аліфатичні, ароматичні, аліциклічні та гетероциклічні амінокислоти. До складу радикалу амінокислот можуть входити різні функціональні групи: гідрокси — OH , тіо — S , тіол — SH та ін.

Номенклатура. Багато кислот має тривіальні назви, наприклад гліцин, аланін. За міжнародною номенклатурою назви амінокислот утворюються від назв відповідних карбонових кислот з додаванням префікса аміно- (див. табл. 65).

Ізомерія. Для амінокислот характерна структурна та стереоізомерія. Їх структурна ізомерія обумовлена ізомерією вуглецевого ланцюга та положенням аміногрупи щодо карбоксилу (ізомерія положення). Так, лейцин та ізолейцин — ізомери ланцюга, α -амінокапронова кислота $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH}$ і ϵ -аміно-

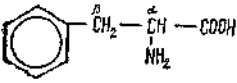


капронова кислота $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ — ізомери положення аміногрупи.

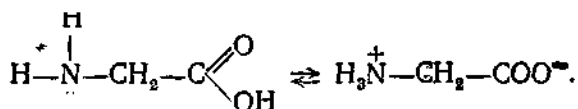
Сtereoізомерія α -амінокислот обумовлена просторовою асиметрією атома вуглецю, зв'язаного з чотирма різними групами атомів: $\text{R} - \text{NH}_2, - \text{H}, - \text{COOH}$. Stereoізомери амінокислот виявляють оптичну активність і внаслідок цього називаються оптичними. Природні α -амінокислоти є лівообертаючими ізомерами.

Будова молекули. Молекули амінокислот містять дві функціональні групи з протилежними хімічними властивостями — аміногрупу — з основними та карбоксильну — з кислотними. Ці дві групи, знаходячись в одній молекулі, взаємодіють між собою з утворенням внутрішньої

Таблиця 65. Амінокислоти

Формула	Назва		Класифікація
	трипільна	міжвардова	
$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Гліцин	Аміноетанова (амінооцтова)	Моноаміномонокарбонова аліфатична насичена
$\overset{\beta}{\text{CH}_3}-\overset{\alpha}{\text{CH}}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	Аланін	α -Амінопропано- ва (α -амінопропі- онова)	Те ж саме
$\overset{\delta}{\text{CH}_3}-\overset{\gamma}{\text{CH}}-\overset{\beta}{\text{CH}_2}-\overset{\alpha}{\text{CH}}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ CH_3 NH_2	Лейцин	α -Аміно- γ -метил- пентанова	»
$\overset{\delta}{\text{CH}_3}-\overset{\gamma}{\text{CH}_2}-\overset{\beta}{\text{CH}}-\overset{\alpha}{\text{CH}}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$ CH_3 NH_2	Ізолейцин	α -Аміно- β -метил- пентанова (α -аміно- β -метил- варіанова)	»
$\overset{\varepsilon}{\text{CH}_2}-\overset{\delta}{\text{CH}_2}-\overset{\gamma}{\text{CH}_2}-\overset{\beta}{\text{CH}_2}-$ NH_2 $\overset{\alpha}{\text{CH}_2}-\text{COOH}$ NH_2	Лізин	α, ε -Діаміногек- санова (α, ε -діамінокап- ронова)	Діаміномонокарбо- нова аліфатична насичена
$\text{HOOC}-\overset{\gamma}{\text{CH}_2}-\overset{\beta}{\text{CH}_2}-\overset{\alpha}{\text{CH}}(\text{NH}_2)-$ COOH	Глутаміно- ва	α -Амінопентаді- онова	Моноамінодикоарбо- нова насичена
 $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\beta}{\text{CH}_2}-\overset{\alpha}{\text{CH}}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	Фенілала- нін	α -Аміно- β -феніл- пропано- ва	Моноаміномонокар- бонова ароматична
$\text{HO}-\overset{\beta}{\text{CH}_2}-\overset{\alpha}{\text{CH}}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	Серин	α -Аміно- β -гід- роксипропано- ва	Моноаміномоно- карбонова
$\text{HS}-\overset{\beta}{\text{CH}_2}-\overset{\alpha}{\text{CH}}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$	Цистеїн	α -Аміно- β -тіол- пропано- ва	Те ж саме

солі:



Молекула амінокислоти є біполярним іоном. Цим пояснюються фізичні та хімічні властивості амінокислот.

Поширення в природі. Амінокислоти в природі існують у вільному стані та в складі інших сполук. Подібно до того, як із молекул глюкози побудовані високомолекулярні природні вуглеводи — крохмаль та целюлоза, із молекул амінокислот утворені всі рослинні та тваринні білки. Відмінність полягає лише в тому, що у крохмалю та целюлози мономером є одна речовина — глюкоза, а до складу кожного білка входять різні амінокислоти. Білки містять 26 амінокислот, найчастіше трапляються 22 з них.

Амінокислоти відіграють важливу роль в обміні азотовмісних сполук у живих організмах. З них утворюються необхідні для життєдіяльності речовини: білки, пептиди, ферменти, гормони тощо.

Амінокислоти, які можуть синтезуватися в організмі тварин і людини з інших амінокислот або небілкових компонентів, називаються замінятими (гліцин, серин, глутамінова кислота), а ті, що не синтезуються, але є необхідними для життєдіяльності — незамінними (лізин, лейцин, ізолейцин, фенілаланін). Відомо дев'ять незамінних амінокислот. Вони синтезуються лише в зелених рослинах.

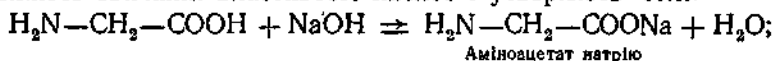
Фізичні властивості. Амінокислоти — це безбарвні нелеткі кристалічні, оптично активні речовини з температурами плавлення більшими, ніж у амінів і карбонових кислот, розчинні у воді. Багато з них є солодкими на смак.

Властивості амінокислот обумовлені будовою їх молекул — утворенням біполярного іона.

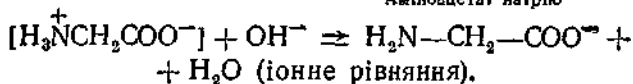
Хімічні властивості. Амфотерність. Амінокислоти виявляють подвійну хімічну функцію: основну та кислотну, тобто вони є амфотерними органічними сполуками. Від неорганічних амфотерних сполук вони відрізняються тим, що їх кислотні та основні властивості обумовлені різними групами.

Розчини амінокислот, які містять у молекулах однакове число аміно- та карбоксигруп, нейтральні і не впливають на забарвлення індикаторів. Розчин моноамінодикарбонової кислоти має кислу реакцію (змінює колір індикаторів як кислота), а діаміномонокарбонової — лужну (змінює колір індикаторів як луг).

Кислотні властивості. За наявності лугів амінокислоти виявляють звичайні властивості кислот і утворюють солі:

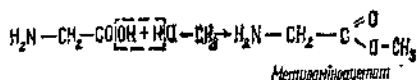


Аміноацетат натрію

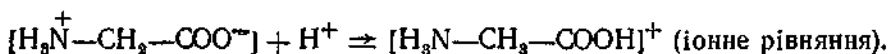
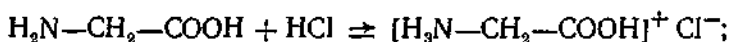


Амінокислоти взаємодіють з металами та основними оксидами з утворенням солей.

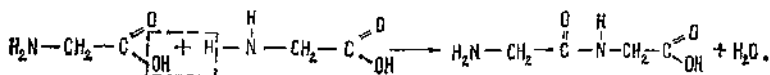
Із спиртами амінокислоти подібно до неорганічних та органічних кислот утворюють естери:



Основні властивості. Амінокислоти виявляють властивості органічних основ і з сильними мінеральними кислотами утворюють солі:

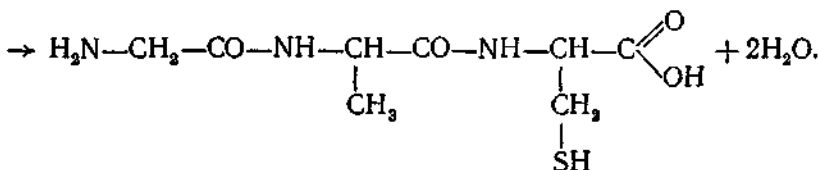
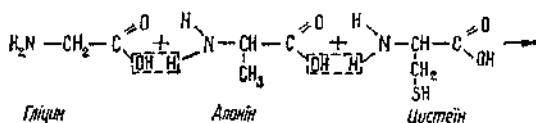


Поліконденсація. Для амінокислот характерні реакції поліконденсації з утворенням поліпептидів:



В результаті цієї реакції утворюється група атомів $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{N}}-$, яка називається пептидною, або амідною, а зв'язок між атомами вуглецю та азоту в ній — пептидним (амідним). Речовини, які містять пептидні групи — поліпептиди.

Під час взаємодії двох молекул амінокислот утворюються дипептиди, трьох — трипептиди, чотирьох — тетрапептиди:



За допомогою пептидних зв'язків залишки амінокислот сполучаються і утворюють молекули білків. Так спрощено можна уявити синтез білків, що відбувається в живих організмах.

Використання. Амінокислоти застосовують в медицині, а також для годівлі тварин, як вихідні речовини для добування пластмас та штучних волокон.

З капронового волокна виготовляють одяг, штучне хутро, парашути, канати, рибальські сітки. З особливо міцного капрону виробляють кордову тканину для авто- та авіапокришок, деталі машин і приладів.

24.5. БІЛКИ

Визначення. Білки — біополімери, які складаються зі з'єднаних у певній послідовності пептидними зв'язками залишків α -амінокислот. Існує величезна кількість різних білків. Білкові молекули надзвичайно складні. Їх молекулярні маси мають значення від 6 тис. до кількох мільйонів.

Елементний аналіз різних білків свідчить, що вони складаються з вуглецю (50—55 %), водню (близько 7), кисню (21,5—23,5), азоту (15—17) та сірки (0,3—2,5 %). Крім того, в білках може міститися невелика кількість фосфору, галогенів, металів. Так, емпірична формула гемоглобіну — білка крові $C_{750}H_{1208}N_{210}S_2O_{204}Fe_4$.

Класифікація. Через наявність різноманітних функціональних груп білки не можна віднести до якогось певного класу органічних сполук. Вони поєднують ознаки різних класів, що дає нову якість. Білок — вища форма розвитку органічних речовин. Величезна різноманітність білків, що містяться в органах і тканинах тварин, рослин, мікроорганізмів, обумовлена безмежним числом комбінацій амінокислот, які різняться поєднанням різної кількості неоднакових амінокислот, порядком їх чергування і поліпептидних ланцюгах і просторовою структурою ланцюгів.

За хімічним складом білки поділяють на дві групи — прості та складні.

До простих білків, або протеїнів, належать такі, що гідролізуються до амінокислот. Їх кількість невелика.

Складні білки, або протеїди, в результаті гідролізу утворюють, крім амінокислот, речовини небілкової природи (вуглеводи, фосфорну кислоту, нуклеїнові кислоти тощо).

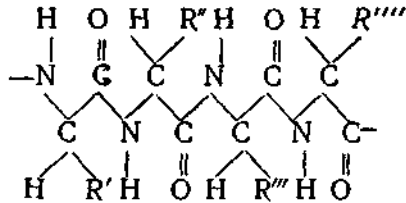
За фізіологічними функціями білки поділяються на два класи: фібрилярні та глобулярні. З фібрилярних побудовані волокна живих тканин. До них належать кератин (шкіра, волосся, нігті, роги, пір'я, м'язи). Глобулярні білки підтримують і регулюють життєві процеси. До них належать усі ферменти, гемоглобін — носій кисню в крові, багато гормонів, зокрема інсулін підшлункової залози.

Номенклатура. Білки мають тривіальні назви, наприклад гемоглобін, рибонуклеаза, фібриноген.

Будова молекул. Основні відомості про склад та хімічну будову білків одержані під час вивчення їх гідролізу. В результаті гідролі-

ву будь-якого білка утворюється суміш α -амінокислот. В білках вони з'єднані між собою пептидними (амідними) зв'язками $\begin{array}{c} -\text{N}-\text{C}- \\ | \quad || \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$

і утворюють пептидні ланцюги будь-якої довжини:



де R' , R'' , R''' , R'''' — радикали амінокислот.

Поліпептидний ланцюг з певною послідовністю чергування амінокислотних залишків називається *первинною структурою білка* (рис. 43).

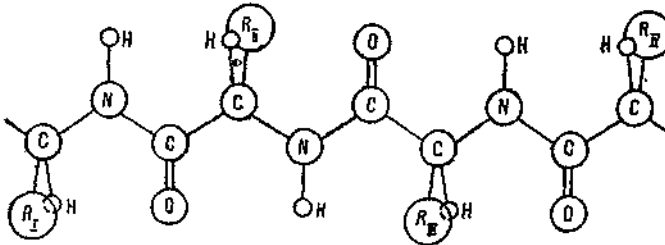


Рис. 43. Первинна структура молекули білка

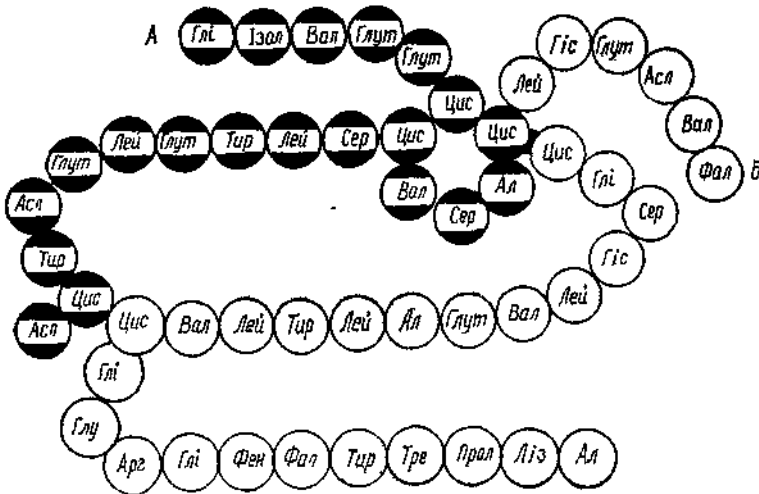


Рис. 44. Первинна структура молекули інсуліну

Кожний білок має свою послідовність чергування амінокислотних ланок — певну первинну структуру. Перший білок, первинну структуру якого у 1954 р. вдалося розшифрувати англійцю Ф. Сенгеру (лауреат Нобелівської премії 1958 р.), — інсулін. Це — речовина, що регулює вміст цукру в крові. Його молекула складається з двох поліпептидних ланцюгів, один з яких містить 21 залишок амінокислот, а другий — 30 (рис. 44). Зараз визначено первинні структури багатьох білків.

Встановлення структури білка — дуже складна проблема, тому що вони характеризуються не лише хімічним складом та порядком чергування амінокислотних ланок у поліпептидному ланцюгу, але й

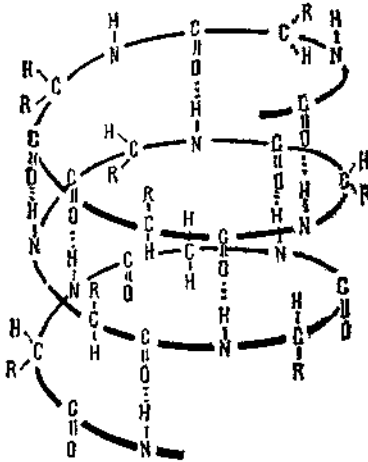


Рис. 45. Вторинна структура молекули білка

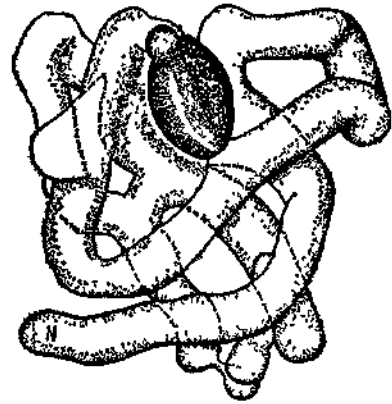


Рис. 46. Третинна структура молекули білка міоглобіну

формою та просторовим положенням пептидних ланцюгів. Тому крім первинної структури розрізняють ще й вторинну. Пептидна група $[-CO-NH-]$ полярна і здатна утворювати водневі зв'язки. Окремі поліпептидні ланцюги, зв'язані між собою за допомогою цих водневих зв'язків, формують складні спіралеподібні просторові конфігурації, які називаються *вторинною структурою білка* (рис. 45).

Третинна структура — це тривимірна конфігурація, утворена складанням вторинних структур (рис. 46). Поліпептидний ланцюг (первинна структура) міоглобіну закручений у спіраль (вторинна структура), яка згорнута в клубок (третинна структура).

Третинна структура утримується взаємодією між функціональними групами радикалів поліпептидного ланцюга, спрямованих назовні. Так, під час зближення карбоксильної та аміногрупи утворюється сольовий місток, карбоксильної та гідроксильної — складноєфірний, атомів сірки — дисульфідний ($-S-S-$). Так, у молекулі інсуліну два пептидні ланцюги з'єднані між собою двома дисульфідними

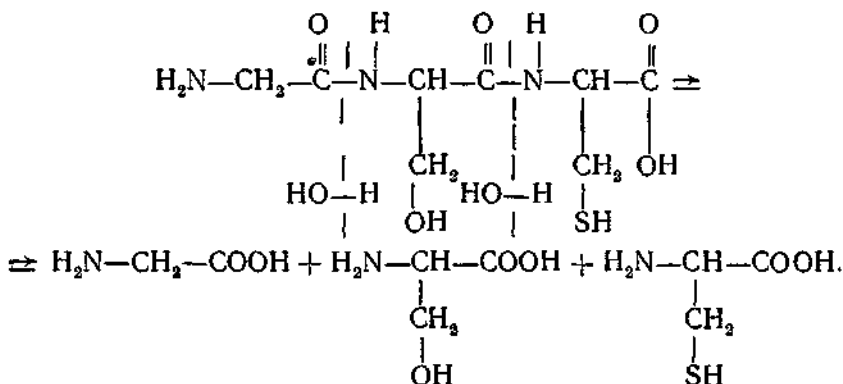
містками. Третинна структура обумовлює специфічну біологічну активність білкової молекули.

Біологічна активність білків залежить від хімічної будови та просторової конфігурації молекул. Відомі випадки, коли навіть незначні заміни амінокислотного складу значно змінюють властивості білків. Заміна в молекулі гемоглобіну лише одного амінокислотного залишку із трьох викликає захворювання крові.

Фізичні властивості. Фібрилярні білки нерозчинні у воді, глобулярні — розчинні у воді та водних розчинах кислот, лугів, солей.

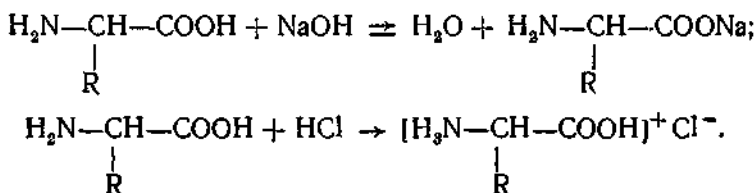
Деякі білки можна виділити в кристалічному стані (гемоглобін крові, білок курячого яйця).

Хімічні властивості. Гідроліз. Під дією ферментів або внаслідок нагрівання з розчином кислоти чи лугу білки гідролізуються. Повний гідроліз одного трипептиду описується таким рівнянням:



Кінцевим продуктом гідролізу білків є амінокислоти. Здатність гідролізуватися — важлива хімічна властивість білків.

Амфотерність. Наявність у радикалах амінокислотних ланок білків груп $-\text{COOH}$ та NH_2 — обумовлює амфотерні властивості білків. Вони взаємодіють з основами та кислотами, утворюючи солі:



Якщо в молекулі білка міститься більше карбоксильних груп, ніж аміних, він виявляє властивості кислоти. У разі, коли переважають аміногрупи, білок має властивості основи.

Денатурація. Денатурація білків — це руйнування їх конфігурації (вторинної та третинної структури) під дією нагрівання,

радіації, сильних кислот, лугів, солей важких металів, сильного струшування тощо. Причина денатурації полягає в порушенні зв'язків (водневих, сольових, ефірних, дисульфідних), які обумовлюють вторинну та третинну структури. Внаслідок цього просторова структура білка дезорієнтується і втрачає біологічну активність. Денатурацію ми спостерігаємо, коли готуємо їжу, зокрема варимо яйця.

Під час сильного нагрівання відбувається розклад білків з виділенням летких речовин, які мають характерний запах паленого пір'я. Це явище використовують для виявлення білків.

Характерні кольорові реакції на білки.
Біуретова реакція. Під дією на білок лугу та кількох крапель мідного купоросу ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) утворюється фіолетове забарвлення.

Ксантопротеїнова реакція. Внаслідок дії на білок, що містить бензольне кільце, концентрованої азотної кислоти виникає жовте забарвлення. В результаті додавання лугу жовтий колір перетворюється на оранжевий.

Значення білків. Білки — найважливіша складова частина живих організмів. Вони входять до складу протоплазми та ядер усіх рослинних і тваринних клітин.

Тваринні організми будують свої білки з амінокислот, які вони одержують з їжею. Відсутність або нестача білків у їжі викликає захворювання. Поживна цінність білків визначається їх амінокислотним складом, вмістом незамінних амінокислот.

Після надходження білків до організму під дією ферментів у шлунку та кишечнику відбувається їх гідроліз. Амінокислоти, що утворюються, через стінки кишечника всмоктуються в кров і розносяться по тканинах і клітинах, де з них синтезуються необхідні білки. Якщо їжа тварин містить не всі незамінні амінокислоти, зупиняється ріст, зменшується маса тіла може навіть настати смерть.

За участю білків регулюються найважливіші властивості організму — ріст, рухливість, діяльність органів чуття, спадковість, імунітет тощо.

Одержання. Молекула білка в клітині утворюється протягом 2—3 с. Це — надзвичайно складний біохімічний процес.

Вивчення білкових речовин необхідне для пізнання процесів життєдіяльності та їх свідомого регулювання.

Використання. Білки застосовуються у промисловості у вигляді природних волокон (шовк, вовна), шкіри, желатину, казеїнових пластмас.

Важливе значення має виробництво медичних білкових препаратів — гормонів, сироваток, кровозамінників.

25. ЗВ'ЯЗОК МІЖ НЕОРГАНІЧНИМИ ТА ОРГАНІЧНИМИ РЕЧОВИНАМИ

Одні речовини можна одержати з інших у результаті перетворень, зокрема органічних з неорганічних. На вступних іспитах абітурієнтам можуть бути запропоновані такі завдання.

I. Складіть рівняння хімічних реакцій, за якими одержують такі речовини:

1) цинк, сульфат і хлорид цинку; сульфат, гідросульфат і тетрагідроксицинкат натрію; скло з цинкової обманки, кухонної солі, піску, води, вугілля;

2) аміноацетат та α -аміногексанат кальцію з крейди, кухонної солі, води, вугілля, повітря; мідного блиску;

3) сульфати заліза (II) і (III) та гуму з піриту, повітря, вугілля, води;

4) 1,1,1,2 — тетрахлоретан з етану;

5) етилацетат або фенілацетат з неорганічних речовин;

6) поліхлорвініл з кухонної солі, вугілля і води;

7) хлоропреновий каучук з вугілля, крейди та води;

8) мило з крейди, води, кухонної солі;

9) бутилнітрат з вугілля, кухонної солі, води та повітря;

10) бутадієнстирольний каучук з нафти;

11) фенолформальдегідну смолу з природного газу;

II. Запишіть рівняння реакцій, з якими можна здійснити такі перетворення:

1) кальцій \rightarrow фосфід кальцію \rightarrow оксид кальцію \rightarrow гідроксид кальцію \rightarrow ацетат кальцію \rightarrow оцтова кислота \rightarrow хлороцтова кислота \rightarrow амінооцтова кислота \rightarrow аміноацетат кальцію;

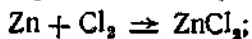
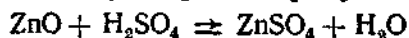
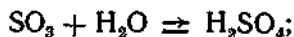
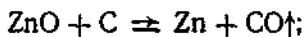
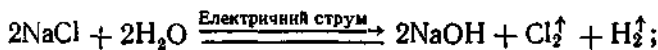
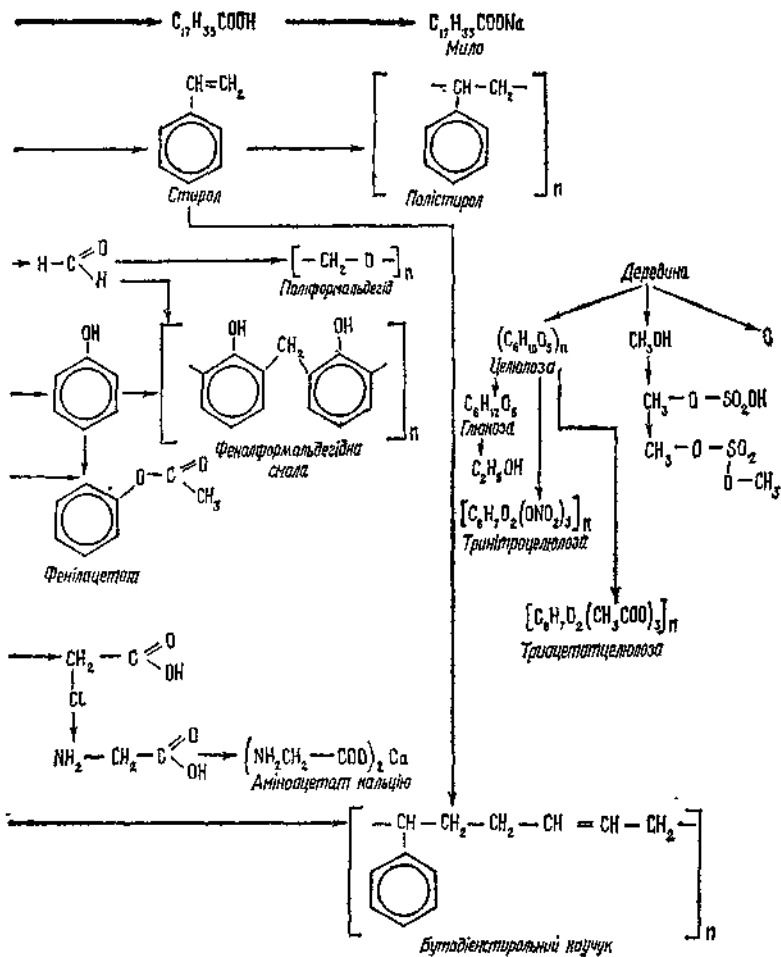
2) гідрокарбонат кальцію \rightarrow карбонат кальцію \rightarrow оксид вуглецю (IV) \rightarrow крохмаль \rightarrow глюкоза \rightarrow етанол \rightarrow оцтова кислота \rightarrow ацетат кальцію \rightarrow карбонат кальцію \rightarrow гідрокарбонат кальцію \rightarrow оксид кальцію \rightarrow хлорид кальцію \rightarrow кальцій;

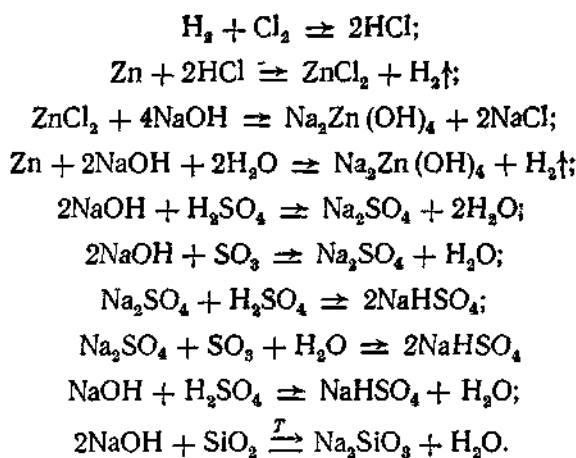
3) кальцій \rightarrow гідрид кальцію \rightarrow гідроксид кальцію \rightarrow ацетат кальцію \rightarrow стеарат кальцію \rightarrow хлорид кальцію \rightarrow фосфат кальцію \rightarrow гідрофосфат кальцію \rightarrow дигідрофосфат кальцію \rightarrow фосфат кальцію \rightarrow фосфор;

4) сульфід міді (I) \rightarrow оксид міді (II) \rightarrow мідь \rightarrow сульфат міді (II) \rightarrow оксид міді (II) \rightarrow хлорид міді (II) \rightarrow нітрат міді (II) \rightarrow оксид міді (II) \rightarrow ацетат міді (II) \rightarrow гідроксид міді (II) \rightarrow гліцерат міді (II).

Щоб виконати ці завдання, слід пригадати способи та умови одержання різних речовин та послідовність взаємоперетворень органічних речовин (рис. 47).

Для одержання неорганічних реагентів, що беруть участь у цих реакціях (водень, хлор, кисень, аміак, хлороводень, гідроксид натрію, сірка, азотна та сірчана кислоти, гідроксид міді, металічний натрій тощо), слід використати природні сполуки, наведені в умовах задач

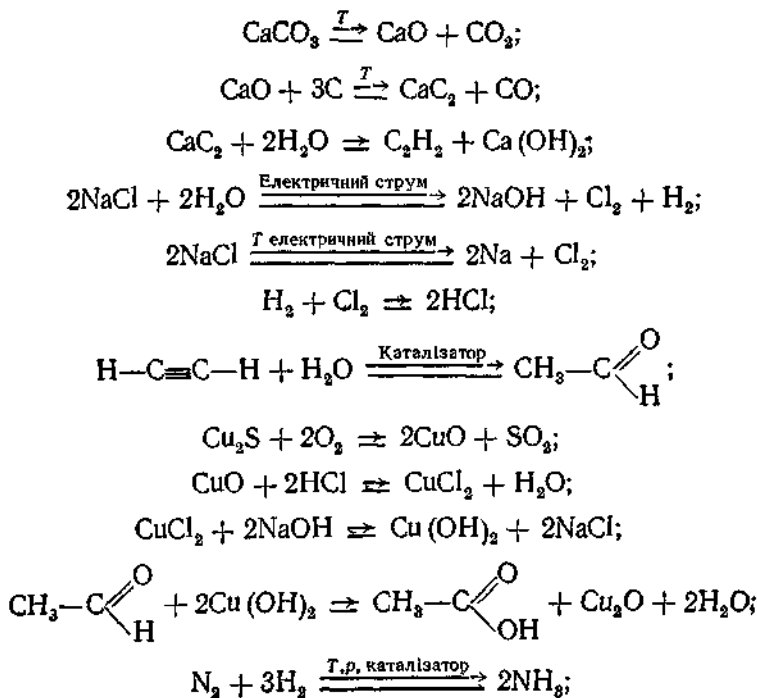


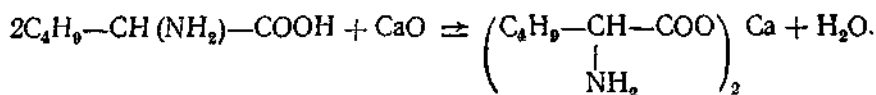
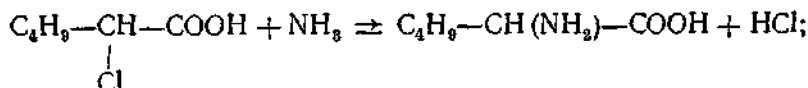
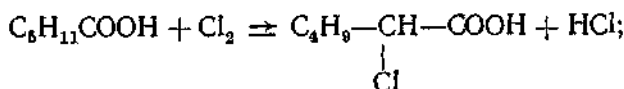
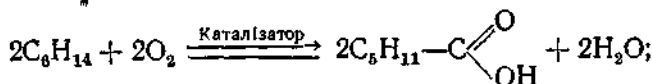
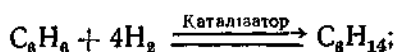
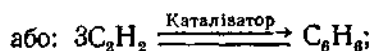
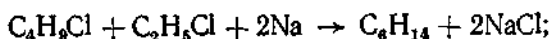
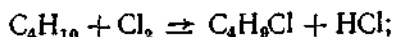
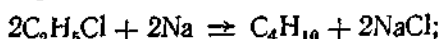
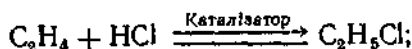
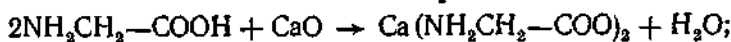
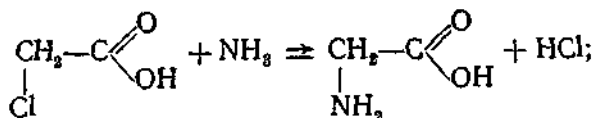
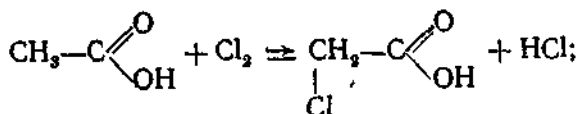


2. Дано: CaCO_3 , NaCl , H_2O , C , O_2 , N_2 , Cu_2S .

Слід одержати: $\text{Ca}(\text{NH}_2\text{CH}_2 - \text{COO})_2$ і $\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_9 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COO})_2$.

Хімічні рівняння:





3. Дано: FeS_2 , O_2 , N_2 , C , H_2O .

Слід одержати: FeSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, гуму.

Хімічні рівняння: $4\text{FeS}_2 + 11\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{SO}_2;$

