

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА**

**Т. Д. ПАНАЙОТОВА
О. О. МУРАЄВА**

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ
з дисципліни
«ХІМІЯ»**

*(для студентів 1 курсу денної та заочної форм навчання,
спеціальностей 263 – Цивільна безпека, 263 – Охорона праці,
275 – Транспортні технології)*

Харків – ХНУМГ ім. О. М. Бекетова – 2017

Панайотова Т. Д. Конспект лекцій з дисципліни «Хімія» (для студентів 1 курсу денної та заочної форм навчання, спеціальностей 263 – Цивільна безпека, 263 – Охорона праці, 275 – Транспортні технології) / Т. Д. Панайотова, О. О. Мураєва; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2017. – 100 с.

Автори : канд. хім. наук, доц. Т. Д. Панайотова,
канд. хім. наук, доц. О. О. Мураєва

Рецензент канд. хім. наук, доц. І. С. Зайцева

Рекомендовано кафедрою хімії, протокол № 1 від 29.09.2016 р.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
Тема 1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ.....	6
1.1 Атом, молекула, хімічний елемент, кількість речовини	7
1.2 Основні закони хімії	9
1.3 Газові закони	12
Тема 2 ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК.....	13
2.1 Оксиди.....	13
2.2 Основи.....	15
2.3 Кислоти.....	17
2.4 Солі.....	19
Тема 3 ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА.....	22
3.1 Будова атома.....	22
3.1.1 Уявлення про складність структури атома.....	22
3.1.2 Корпускулярно-хвильова двоїстість електрона.....	23
3.1.3 Характеристика атомних орбіталей за допомогою квантових чисел.....	24
3.1.4 Електронні формули. Багатоелектронні атоми	26
3.2 Вплив електронної будови атомів на властивості елементів.....	29
3.2.1 Періодичний закон і періодична система хімічних елементів.....	29
3.2.2 Періодична зміна властивостей хімічних елементів.....	30
Тема 4 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК	32
4.1 Ковалентний зв'язок.....	33
4.2 Йонний зв'язок.	34
4.3 Металічний зв'язок.....	35
4.4 Водневий зв'язок.....	35
Тема 5 ХІМІЧНА КІНЕТИКА І ХІМІЧНА РІВНОВАГА.....	36
5.1 Поняття про швидкість хімічних реакцій.....	36
5.2 Фактори, що впливають на швидкість хімічної реакції.....	37
5.3 Хімічна рівновага. Принцип Ле Шательє.....	39
Тема 6 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В РОЗЧИНАХ.....	40
6.1 Розчини. Загальні уявлення.....	40
6.2 Способи вираження концентрації розчиненої речовини	41
6.3 Розчини електролітів. Теорія електролітичної дисоціації.....	44
6.4 Рівновага в розчинах слабких електролітів. Ступінь і константа дисоціації.....	46

6.5 Колігативні властивості розчинів неелектролітів.....	47
6.5.1 Тиск пари над розчином.....	47
6.5.2 Температури кипіння і замерзання розчинів.....	48
6.5.3 Осмос. Осмотичний тиск у розчині.....	49
6.6 Колігативні властивості розбавлених розчинів електролітів.....	50
6.7 Йонно-молекулярні рівняння реакцій.....	51
6.8 Дисоціація води. Водневий показник (рН).....	52
ТЕМА 7 ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ. ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ.....	54
7.1 Окисно-відновні реакції.....	54
7.1.1 Ступінь окиснення елементів.....	54
7.1.2 Загальні поняття про окисно-відновні реакції.....	55
7.1.3 Складання рівнянь окисно-відновних реакцій.....	56
7.1.4 Типи окисно-відновних реакцій.....	58
7.2 Загальні властивості металів.....	59
7.2.1 Порівняльна характеристика металів головних і побічних підгруп.....	58
7.2.2 Класифікація металів.....	60
7.2.3 Хімічні властивості металів.....	61
7.3 Окисно-відновні електродні потенціали. Рівняння Нернста.....	65
7.4 Гальванічні елементи.....	67
7.5 Корозія металів. Захист від корозії.....	68
ТЕМА 8 ОРГАНІЧНІ РЕЧОВИНИ.....	73
8.1 Класифікація органічних речовин.....	73
8.2 Номенклатура та ізомерія органічних сполук.....	77
8.3 Алкани, алкіли.....	79
8.4 Алкени, алкіни.....	85
8.5 Ароматичні вуглеводні.....	89
8.6 Функціональні похідні органічних сполук.....	91
8.7 Екологічні питання транспорту. Вплив транспорту на довкілля.....	96
СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	100

ВСТУП

Хімія – це наука про речовини і закони їх перетворення. Об'єктом вивчення в хімії є хімічні елементи та їх сполуки.

Роль хімії в практичній діяльності людини дуже велика. Немає галузей промисловості і діяльності людини, які не пов'язані з використанням хімії. Хімічні реакції є основою технологічних процесів у таких галузях народного господарства, як металургійна, енергетика, легка промисловість, будівництво, сільське господарство, медична, харчова промисловість, електроніка.

Розвиток промисловості та транспорту, проникнення людини в космос, інтенсифікація сільського господарства (використання добрив, засобів захисту рослин), перевезення нафтопродуктів, заховання небезпечних речовин на дні морів та океанів, а також відходів атомних електростанцій, випробування ядерної зброї – все це джерела глобального і зростаючого забруднення довкілля – землі, води, повітря. У біосфері постійно перебуває близько одного мільйона різних хімічних сполук антропогенного походження – оксиди Карбону, Сульфуру, Нітрогену, озон, метали (свинець, 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.

Хімія та екологічні проблеми взаємопов'язані. Поверхневий погляд на їх зв'язок може призвести до висновку, що ці проблеми викликані саме хімією. Але хімічна промисловість посідає не перше місце у забрудненні довкілля, поступаючись перед металургією, теплоенергетикою, транспортом. Окрім того, хімічні знання та технології відіграють мало не головну роль у розв'язанні екологічних проблем незалежно від джерела їх виникнення. Головними напрямками вивчення та розв'язання проблем збереження та охорони довкілля за допомогою хімії є: моніторинг довкілля; токсикологічні дослідження, зокрема оцінка канцерогенної та мутагенної активності хімічних сполук; створення мало- і безвідхідних виробництв, енерго- і ресурсозберігаючих технологій; очищення та переробка стічних вод, відхідних та вихлопних газів, твердих відходів.

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.

ТЕМА 1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ЗАКОНИ ХІМІЇ

1.1 Атом, молекула, хімічний елемент, кількість речовини

Всі хімічні реакції відбуваються у відповідності до основних понять і законів хімії. Теоретичною основою сучасної хімії є атомно-молекулярне вчення, головні положення якого такі:

– речовини складаються з молекул, які перебувають у постійному русі й між ними існує взаємне притягання і відштовхування;

– молекули складаються з атомів, які мають певні розміри та масу і під час хімічних реакцій не зазнають якісних змін;

– молекули різних речовин відрізняються між собою складом, розмірами, фізичними та хімічними властивостями;

– під час хімічної реакції відбувається зміна складу молекул і перегрупування атомів, унаслідок чого утворюються молекули нових сполук.

Основними поняттями атомно-молекулярного вчення є: атом, молекула, хімічний елемент, проста речовина, складна речовина.

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

Атом характеризується певною масою, розмірами, складом. Радіуси атомів становлять близько 10^{-10} м.

До складу атома входять протони, нейтрони і електрони. Протони і нейтрони утворюють ядро атома, радіус якого становить $\approx 10^{-14}$ м, тобто в 10 000 разів менший за радіус атома. Ядерні частинки (позитивно заряджені протони та нейтральні нейтрони) називають *нуклонами*. Електрони утворюють електронну оболонку, розміри якої визначають розміри атома. Позитивний заряд ядра, який відповідає числу протонів, повністю компенсується негативним зарядом електронної оболонки, що визначається числом електронів, тому *атом електронейтральний*.

Кількісними характеристиками атома є заряд ядра та відносна атомна маса A_r . Заряд ядра атома чисельно дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній системі. Атоми, що мають однаковий заряд ядра, належать певному хімічному елементу.

Маси протона і нейтрона практично однакові, а маса електрона у 1836 разів менша, тому *вся маса атома фактично зосереджена в його ядрі*.

Абсолютні маси атомів дуже малі: маса атома найлегшого елемента (Гідрогену) становить $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг, а маса атома одного з найважчих елементів (Плутонію) – $3,4 \cdot 10^{-25}$ кг. Оперувати такими величинами незручно, тому в розрахунках використовують не абсолютні, а відносні значення мас атомів.

Молекула – це найменша частинка речовини, яка здатна до самостійного існування і зберігає хімічні властивості цієї речовини.

Молекула складається з атомів, що в певній послідовності з'єднані між собою хімічними зв'язками. Склад молекули описується хімічною формулою. До складу молекул може входити різне число атомів, наприклад, молекули газів (крім інертних) в основному складаються з двох атомів (H_2, O_2, N_2, Cl_2), а

молекули білків – з сотень тисяч атомів. Розміри молекул становлять $10^{-10} - 10^{-7}$ м. Маса окремої молекули теж має дуже мале значення. Так, маса молекули води дорівнює $2,990 \cdot 10^{-26}$ кг. Тому в розрахунках використовують не абсолютні, а відносні значення молекулярних мас.

Хімічний елемент – це вид атомів з однаковим зарядом ядра. Маса ядра атома хімічного елемента може бути різною, в залежності від кількості нейтронів в ньому. Сукупність атомів елемента з однаковою масою називається нуклідом (нуклід – загальна назва атомних ядер і атомів), а атоми одного елемента з різними масами (тобто різною кількістю нейтронів в ядрі атома) називаються ізотопами. Атоми даного хімічного елемента відрізняються від атомів інших елементів величиною заряду ядра, кількістю та характером розміщення електронів навколо ядра, розмірами і хімічними властивостями. У нейтрального атома число електронів на електронних оболонках дорівнює заряду ядра. Кількість атомів хімічного елемента не змінюється в процесі перебігу хімічної реакції. Для перетворення атома одного хімічного елемента в інший необхідні ядерні реакції. Зокрема, за допомогою ядерних реакцій отримують нові хімічні елементи, які не існують в природі. Нині відомо 118 хімічних елементів, з них 89 виявлені в природі, а інші отримані штучно в результаті ядерних реакцій.

Кожний елемент має назву і символ. Хімічний символ означає, по-перше, назву елемента, по-друге, – один атом цього елемента при записах формул хімічних реакцій. Останнім часом відповідно до Державного стандарту України (ДСТУ 2439-94) українські назви хімічних елементів вживаються як похідні від латинських назв (табл. 1). Вони записуються з великої літери на відміну від назв простих речовин і атомів, наприклад: Гідроген H, Карбон C, Оксиген O, Нітроген N – елементи; водень H₂, вуглець C, кисень O₂, азот N₂ – прості речовини чи атоми.

Таблиця 1.1 – Назви деяких хімічних елементів

Хімічний символ	Вимова хімічного символу	Українська назва	
		хімічного елемента	прості речовини чи окремого атома
1	2	3	4
<i>Ag</i>	Аргентум	Аргентум	Срібло
<i>As</i>	Арсенікум	Арсен	Арсен, миш'як
<i>Au</i>	Аурум	Аурум	Золото
<i>Bi</i>	Вісмут	Бісмут	Вісмут
<i>C</i>	Це	Карбон	Вуглець
<i>Cl</i>	Хлор	Хлор	Хлор
<i>Cu</i>	Купрум	Купрум	Мідь
<i>F</i>	Флуорум	Флуор	Фтор
<i>Fe</i>	Ферум	Ферум	Залізо
<i>H</i>	Аш	Гідроген	Водень
<i>Hg</i>	Гідраргірум	Меркурій	Ртуть
<i>Mn</i>	Манган	Манган	Марганець
<i>N</i>	Ен	Нітроген	Азот
<i>Ni</i>	Нікель	Нікель	Нікель
<i>O</i>	О	Оксиген	Кисень
<i>P</i>	Пе	Фосфор	Фосфор

1	2	3	4
<i>Pb</i>	Плюмбум	Плюмбум	Свинець
<i>S</i>	Ес	Сульфур	Сірка
<i>Sb</i>	Стибіум	Стибій	Сурма, антифон,
<i>Si</i>	Силіційум	Силіцій	Кремній
<i>Sn</i>	Станум	Станум	Олово, цина

Різновид атома хімічного елемента (E), що характеризується числом протонів Z (порядковий номер) та числом протонів і нейтронів разом – A (масове число) позначається символом з індексами: ${}^A_Z E$, де $A = Z + N$ – масове число; Z , N – відповідно, число протонів і нейтронів в ядрі.

За складом усі сполуки можна поділити на **прості та складні**.

Простими називаються речовини, які складаються з атомів одного елемента (H_2, O_2, N_2, Cu). Нині відомо 118 хімічних елементів, а простих речовин налічується понад 500. Така розбіжність пояснюється явищем алотропії. **Алотропія** – це здатність елемента утворювати декілька простих, відмінних за властивостями речовин, які називаються **алотропними модифікаціями**.

Складні речовини – це речовини, молекули яких складаються з двох або більше хімічних елементів (H_2O, SO_2, H_2SO_4).

Атомна маса. За єдиною шкалою атомних мас маси атомів і молекул порівнюють з 1/12 маси ізотопу Карбону ${}^{12}C$. Це зумовлено тим, що в цьому разі відносні атомні маси елементів набувають значень, найближчих до цілих чисел. Відносна атомна маса елемента (A_r , r – *relative*-відносний) визначається відношенням маси атома елемента (m) до 1/12 частки маси атома ізотопу

Карбону-12 (m_c): $A_r = \frac{m}{\frac{1}{12} \cdot m_c}$. Отже, атомна маса цього ізотопу за визначенням

дорівнює точно 12 а. о. м. $1 \text{ а. о. м.} = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1 \text{ в. о.}$ Оскільки багато хімічних елементів мають по декілька ізотопів, то маса атома в періодичній таблиці наводиться як середня із суми мас ізотопів цього елемента.

Тоді маса атома будь-якого елемента дорівнює добутку його відносної атомної маси на значення а. о. м., де $1 \text{ а. о. м.} = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$. Оскільки абсолютна маса атома дуже мала, то користуються відносною величиною, яка називається атомною масою і яка показує, у скільки разів маса даного елемента більша 1/12 маси атома ${}^{12}_6C$. Наприклад, атомна маса Оксигену = 16, тобто його атом в 16/12 разів важчий від атома Карбону.

Молекулярною масою (M_r) речовини називається маса її молекули, виражена в в.о. або а.о.м. Знаючи формулу хімічної сполуки, можна визначити її молекулярну масу як суму атомних мас елементів, які входять до складу молекули даної сполуки.

Молярна маса – відношення маси речовини до її кількості. Одиниці вимірювання [кг/моль] або [г/моль]. Кількість речовини виражається в молях.

Моль речовини (n) – це така кількість речовини, яка містить стільки молекул, атомів, йонів або інших структурних одиниць, скільки міститься атомів у 0,012 кг ізотопу Карбону ^{12}C . Число структурних одиниць, що містить один моль будь-якої речовини називають числом Авогадро (на честь італійського вченого фізика і хіміка): $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

1.2 Основні закони хімії

Закон збереження маси речовин (М. В. Ломоносов – 1748, А. Л. Лавуазьє – 1789). *Маса речовин, що вступили в реакцію, дорівнює масі речовин, що утворилися внаслідок реакції.*

Закон збереження енергії (Майєр – 1840). *Енергія не виникає із нічого і нікуди не зникає, а окремі її види можуть взаємоперетворюватися одна в одну в еквівалентних співвідношеннях.*

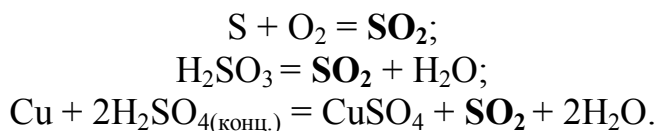
А. Ейнштейн установив зв'язок між масою тіла m і його енергією E :

$$E = mc^2,$$

де c – швидкість світла ($3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$).

Рівняння Ейнштейна є математичним виразом закону збереження маси й енергії, згідно з яким зміні маси на величину Δm відповідає цілком певна зміна енергії ΔE . Таким чином, при хімічних реакціях, оскільки вони супроводжуються енергетичними ефектами, насправді відбувається зміна маси. Однак ці зміни настільки малі (невеликі енергетичні ефекти, що супроводжують хімічні реакції, не можуть привести до помітних змін мас речовин), що ними можна знехтувати. Відчутні ж зміни маси спостерігаються в ядерній хімії та енергетиці, де енергетичні ефекти вимірюються мільярдами кілоджоулів. В хімічних же реакціях не відбувається вимірюваних змін маси.

Закон сталості складу (Ж. Пруст – 1799). *Кожна хімічно чиста речовина з молекулярною структурою має сталий якісний і кількісний склад незалежно від способу її добування.* Наприклад, SO_2 можна добувати за допомогою різних реакцій:



Закон кратних відношень (Дж. Дальтон – 1803). *Якщо два елементи утворюють один з одним кілька сполук, то на одну й ту саму кількість одного з них припадають такі кількості іншого, які відносяться між собою як невеликі цілі числа.*

Наприклад, Нітроген і Оксиген утворюють один з одним п'ять оксидів: N_2O , N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_5 , де співвідношення між масовими кількостями кисню, що припадають на ту ж саму масову кількість азоту, дорівнює $0,57:1,14:1,71:2,28:2,85 = 1:2:3:4:5$.

Закон еквівалентів (І. Ріхтер – 1793). *Хімічні елементи сполучаються один з одним, а речовини реагують між собою у кількостях, пропорційних їхнім еквівалентам.*

Еквівалентом називають реальну або умовну частку речовини X, яка може приєднувати, вивільнювати або бути будь-яким іншим чином еквівалентна одному йону Гідрогену в даній кислотно-основній реакції або одному електрону в окисно-відновній реакції.

Під умовною часткою розуміють як реально існуючі частки (молекули, йони, електрони), так і їх долі (наприклад, 1/2 йону) або групи. Кількість речовини еквіваленту є *моль*.

Фактор еквівалентності $f_{\text{екв.}}(X)$ – це число, яке позначає, яка доля реальної частки речовини X еквівалентна одному йону Гідрогену в даній кислотно-основній реакції або одному електрону в окисно-відновній реакції. Фактор еквівалентності розраховують на основі стехіометрії даної реакції.

$f_{\text{екв.}}(X) = 1/z$, де z – основність кислоти або кислотність основи даної кислотно-основної реакції, або кількість електронів, що беруть участь у даній окисно-відновній реакції.

Молярна маса еквівалента речовини X ($M(\frac{1}{z} \cdot X)$) вимірюється добутком фактора еквівалентності на молярну масу речовини X:

$$M\left(\frac{1}{z} \cdot X\right) = f_{\text{екв.}}(X) \cdot M(X) = \frac{1}{z} \cdot M(X).$$

Одиниці вимірювання молярної маси еквівалента – г/моль.

Молярна маса еквівалентна складної речовини дорівнює сумі молярних мас еквівалентів її складових частин. Наприклад:

$$M_{\text{екв.}}(\text{оксиду}) = M_{\text{екв.}}(\text{елемента}) + M_{\text{екв.}}(\text{Оксигену});$$

$$M_{\text{екв.}}(\text{K}_2\text{O}) = M_{\text{екв.}}(\text{K}) + M_{\text{екв.}}(\text{O}) = 39 + 16/2 = 47 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{екв.}}(\text{кислоти}) = M_{\text{екв.}}(\text{H}^+) + M_{\text{екв.}}(\text{кислотного залишку});$$

$$M_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M_{\text{екв.}}(\text{H}^+) + M_{\text{екв.}}(\text{SO}_4^{2-}) = 1 + 96/2 = 49 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{екв.}}(\text{основи}) = M_{\text{екв.}}(\text{металу}) + M_{\text{екв.}}(\text{OH}^-);$$

$$M_{\text{екв.}}(\text{Fe(OH)}_3) = M_{\text{екв.}}(\text{Fe}^{3+}) + M_{\text{екв.}}(\text{OH}^-) = 56/3 + 17 = 18,7 + 17 = 35,7 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{екв.}}(\text{солі}) = M_{\text{екв.}}(\text{металу}) + M_{\text{екв.}}(\text{кислотного залишку});$$

$$M_{\text{екв.}}(\text{NaNO}_3) = M_{\text{екв.}}(\text{Na}^+) + M_{\text{екв.}}(\text{NO}_3^-) = 23 + 62 = 85 \text{ г/моль}.$$

Математичним записом закону еквівалентів, який нині формулюється як: *маси речовин, які взаємодіють між собою, пропорційні їх молярним масам еквівалентів* є:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{екв}}(1)}{M_{\text{екв}}(2)} \quad \text{або} \quad \frac{m_1}{M_{\text{екв}}(1)} = \frac{m_2}{M_{\text{екв}}(2)},$$

де $m_1, m_2, M_{\text{екв}}(1), M_{\text{екв}}(2)$ – відповідно маси і молярні маси еквівалентів речовини 1 і речовини 2.

При проведенні розрахунків з об'ємами газів закон еквівалентів можна виразити так:

$$\frac{m_1}{M_{\text{екв}}(1)} = \frac{V_1}{V_{\text{екв}}(1)} \quad \text{або} \quad \frac{V_1}{V_{\text{екв}}(1)} = \frac{V_2}{V_{\text{екв}}(2)},$$

де $V_1, V_2, V_{\text{екв}}(1), V_{\text{екв}}(2)$ – відповідно об'єми газоподібних речовин і об'єми газів речовин 1 і 2 кількістю 1 моль еквівалента.

З математичного запису закону еквівалентів випливає, що кількість моль еквівалентів речовин дорівнює одна одній:

$$n_{\text{екв}}(1) = n_{\text{екв}}(2).$$

Закон Авогадро (1811 р.). *В рівних об'ємах різних газів за однакових умов міститься однакова кількість молекул.*

Один моль будь-якої речовини (або один моль інших структурних одиниць – атомів, йонів) містить однакову кількість молекул (або цих структурних одиниць), що дорівнює $6,02 \cdot 10^{23}$. Це число називають сталою Авогадро і позначають N_A . $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Наприклад, 1 моль H_2O складається з $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул і містить 2 моль (або $2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$) атомів **H** і 1 моль (або $6,02 \cdot 10^{23}$) атомів **O**; 1 моль SO_4^{2-} містить $6,02 \cdot 10^{23}$ йонів SO_4^{2-} , у тому числі 1 моль ($6,02 \cdot 10^{23}$) атомів **S** і 4 моль ($4 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$) атомів **O**.

Кількість речовини **n** пов'язана з числом частинок **N** і сталою Авогадро N_A рівнянням:

$$n = N / N_A.$$

Маса одного моля речовини називається молярною масою цієї речовини вона позначається через **M**. **Молярна маса** визначається відношенням маси речовини до кількості речовини, яка їй відповідає: $M = m/n$.

Одиницею вимірювання молярної маси в системі СІ є [кг/моль], але в хімії частіше користуються позасистемною величиною [г/моль].

Молярна маса **M** пов'язана з відносною молекулярною масою M_r і сталою Авогадро N_A рівнянням:

$$M = M_r \cdot N_A \cdot 1 \text{ а. о. м.} \quad (1.2)$$

Наприклад, відносна молекулярна маса сульфур(IV) оксиду дорівнює

$$M_r(\text{SO}_2) = 32 + 2 \cdot 16 = 64,$$

а атомна одиниця маси $1 \text{ а.о.м.} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$, тоді

$$M(\text{SO}_2) = 64 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} = 64 \text{ г/моль}.$$

Тобто молярна маса чисельно дорівнює відносній молекулярній масі, але має зовсім інший фізичний зміст: M_r характеризує масу однієї молекули, а M – масу одного моля, тобто $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул.

Наслідки з закону Авогадро:

1 *Один моль будь-якого газу за нормальних умов (н.у.) займає об'єм 22,4 дм³ (22,4 л).*

Цей об'єм називається молярним об'ємом (позначається V_M і вимірюється у л/моль або м³/моль). Нормальними умовами (н.у.) вважають температуру $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ або $T = 273,15 \text{ К}$ і тиск $P = 101325 \text{ Па} = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм. рт. ст.}$

2 Відношення густини одного газу (ρ_1) до густини іншого газу (ρ_2) за однакових умов дорівнює відношенню їх молярних мас M або відносних молекулярних мас M_r .

Ця величина називається відносною густиною одного газу за іншим і позначається буквою D :

$$D = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2} = \frac{M_{r_1}}{M_{r_2}}.$$

Відносна густина показує у скільки разів один газ важче за інший.

1.3 Газові закони

Стан газу характеризується температурою, тиском і об'ємом. Між цими параметрами існує зв'язок, який виражається відповідним законом:

1. **Закон Бойля – Маріотта:** при постійній температурі об'єм даної кількості газу обернено пропорційний тиску, під яким він перебуває, тобто

$$\text{при } T = \text{const} \quad P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \text{або} \quad PV = \text{const}.$$

2. **Закон Гей-Люссака:** при постійному тиску зміна об'єму даної кількості газу прямо пропорційна температурі, тобто

$$\text{при } P = \text{const} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \text{або} \quad \frac{V}{T} = \text{const}.$$

3. **Закон Шарля:** при постійному об'ємі зміна тиску даної кількості газу прямо пропорційна температурі, тобто

$$\text{при } V = \text{const} \quad \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad \text{або} \quad \frac{P}{T} = \text{const}.$$

У хімічних розрахунках при здійсненні переходу від одних умов до інших використовується вираз об'єднаного газового закону:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad \text{або} \quad \frac{PV}{T} = \text{const}$$

Рівняння стану ідеального газу (рівняння Клапейрона – Менделєєва)

$$PV = nRT \quad \text{або} \quad PV = \frac{m}{M} RT,$$

де P – тиск газу, Па; V – об'єм газу, м³; n – кількість моль газу, моль; m – маса газу, г; M – молярна маса газу, г/моль; R – універсальна газова стала (8,31 Дж/(моль·К)); T – температура, К.

ТЕМА 2 ОСНОВНІ КЛАСИ НЕОРГАНІЧНИХ СПОЛУК

2.1 Оксиди

Усі неорганічні сполуки за подібністю їх складу і хімічних властивостей об'єднують в окремі групи, або класи (рис. 2.1).

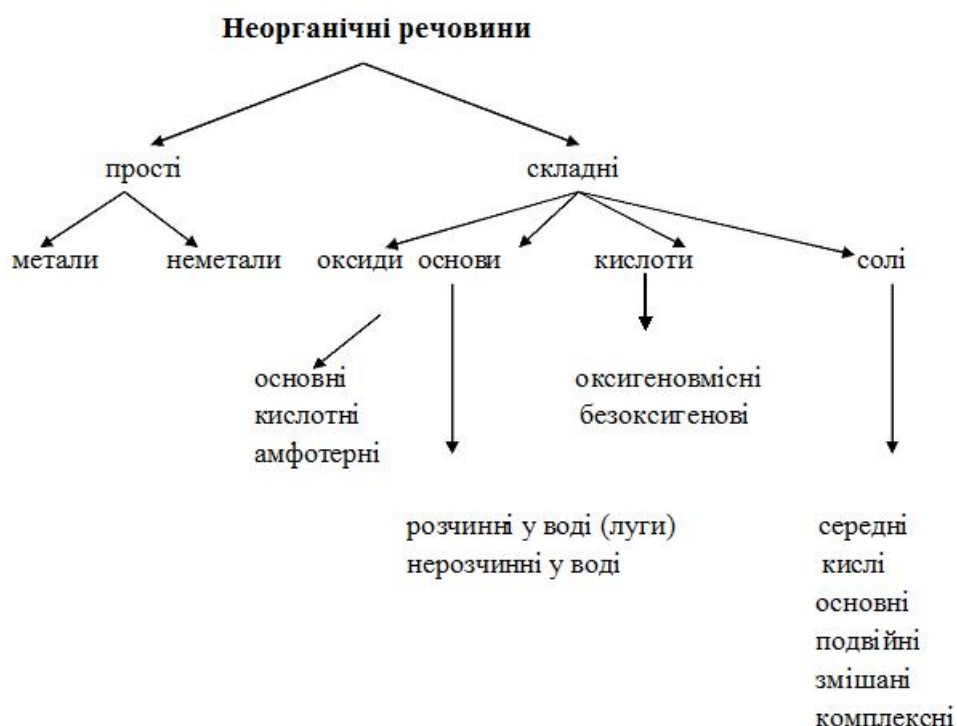


Рисунок 2.1 – Класифікація неорганічних сполук

Оксиди – складні речовини, до складу яких входять атоми двох елементів, один з яких – Оксиген. Ступінь окиснення Оксигену в оксидах завжди від'ємний і дорівнює -2 .

За хімічним характером оксиди поділяють на солетворні і несолетворні. До несолетворних належать CO , SiO , NO тощо. Солетворні оксиди поділяються на основні, кислотні та амфотерні.

Основні оксиди – оксиди металів, гідрати яких є основами. В основних оксидах метали виявляють низький ступінь окиснення: $+1$, $+2$ (Na_2O , CaO , FeO тощо). Гідроксиди основних оксидів є основами.

Кислотні оксиди – оксиди неметалів і оксиди металів зі ступенем окиснення металу $+5$, $+6$, $+7$ (SO_2 , P_2O_5 , V_2O_5 , CrO_3 , Mn_2O_7 тощо). Гідроксиди кислотних оксидів є кислотами.

Амфотерні оксиди – оксиди тільки металів зі ступенем окиснення +3, +4 (Al_2O_3 ; Cr_2O_3 ; Fe_2O_3 ; TiO_2 ; PbO_2) та оксиди деяких металів зі ступенем окиснення +2 (ZnO , SnO , BeO , PbO). Термін «амфотерний» грецького походження, означає двосторонній. Тому амфотерні оксиди займають проміжне положення між основними й кислотними оксидами й виявляють відповідні їм хімічні властивості. Гідроксиди амфотерних оксидів також виявляють властивості як основ, так і кислот.

Номенклатура оксидів. Назви оксидів складаються із назви елемента в називному відмінку та слова оксид. Якщо елемент утворює декілька оксидів, то ступінь окислення елемента зазначається в дужках римською цифрою.

Вживається також номенклатура, в якій підкреслюється кількість атомів кисню, що припадає на один атом іншого елемента. При цьому на перше місце ставлять назву відповідного елемента у називному відмінку, на друге – слово оксид з відповідним числівниковим префіксом (моно-, ди-, три-, тетра- тощо).

Наприклад: N_2O – нітроген(I) оксид; NO – нітроген(II) оксид, або нітроген монооксид; NO_2 – нітроген(IV) оксид, або нітроген диоксид; CrO_3 – хром(VI) оксид, або хром триоксид.

Хімічні властивості оксидів залежать від положення елементів у періодичній системі та закономірно змінюються за періодами та групами.

В межах малих періодів і рядів великих періодів із збільшенням порядкового номеру елементів характер оксидів змінюється від основних через амфотерні до кислотних.

Зміну хімічного характеру оксидів можна спостерігати і в межах груп періодичної системи. Із збільшенням порядкового номеру елемента в межах підгруп зростають основні властивості відповідних оксидів. Таку закономірність можна спостерігати в головній і побічній підгрупах II групи: BeO – амфотерний, MgO , CaO , SrO , BaO , RaO – основні, ZnO – амфотерний, CdO , HgO – основні, в головній підгрупі III групи: B_2O_3 – кислотний, Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 – амфотерні та Tl_2O_3 – основний оксиди. В головній підгрупі IV групи вуглець та кремній утворюють кислотні оксиди CO_2 і SiO_2 , а решта елементів – амфотерні. Зміну в характері утворених оксидів можна спостерігати для одного й того самого елемента, якщо він утворює декілька оксидів. Так, хром утворює оксиди: CrO – основний, Cr_2O_3 – амфотерний, CrO_3 – кислотний.

Таблиця 2.1 – Добування оксидів

Спосіб добування	Приклади
1	2
1 Взаємодія простих і складних речовин із киснем	$4\text{Al} + 3\text{O}_2 = 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
2 Розкладання оксигеновмісних сполук при нагріванні: - основ - кислот - солей	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SiO}_3 \longrightarrow \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

1	2
3 Відновлення оксидів	$\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$, $\text{MnO}_2 + \text{H}_2 = \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$
4 Взаємодія кислот-окисників із металами або неметалами	$\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{C} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Таблиця 2.2 – Хімічні властивості оксидів

Основні оксиди	Кислотні оксиди
1 Взаємодія з водою	
$\text{Na}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH}$ $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{P}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{PO}_4$
2 Взаємодія з наступними класами речовин :	
Кислотами $\text{MgO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	Основами $\text{CO}_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
3 Взаємодія з амфотерними оксидами та гідроксидами	
$\text{BaO} + \text{ZnO} = \text{BaZnO}_2$ Сплавлення $\text{BaO} + \text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{BaZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{SO}_3 + \text{ZnO} = \text{ZnSO}_4$ $\text{SO}_3 + \text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
4 Взаємодія основних і кислотних оксидів між собою	
$\text{Na}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Na}_2\text{CO}_3$	
5 Відновлення до простих речовин:	
$3\text{CuO} + 2\text{NH}_3 = 3\text{Cu} + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5 + 5\text{C} = 2\text{P} + 5\text{CO}$
Амфотерні оксиди взаємодіють	
З кислотами як основні $\text{ZnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	З основами як кислотні $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{ZnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{ZnO} + 2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$
з амфотерними оксидами $\text{ZnO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{Zn}(\text{AlO}_2)_2$	

2.2 Основи

Осно́ви – це складні речовини, утворені металічним елементом (або групою атомів NH_4^+) та гідроксидними групами (OH), кількість яких дорівнює валентності металу (LiOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, NH_4OH).

Кількість гідроксид-іонів в основі, що здатні заміщуватись на кислотні залишки з утворенням солей, визначає її кислотність. Тому основи можуть бути однокислотні (NaOH , NH_4OH), двокислотні ($\text{Ba}(\text{OH})_2$), трикислотні ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), чотирьокислотні ($\text{Th}(\text{OH})_4$).

Всі основи можна поділити на розчинні і нерозчинні у воді. Розчинними є основи, утворені лужними, лужно-земельними металами. Розчинні у воді основи називаються *лугами*.

Номенклатура основ. Назви основ утворюють із назви металу (або металоподібної групи) в називному відмінку та слова гідроксид, що вказує на наявність йонів OH^- . Якщо один метал утворює декілька основ, після назви металу в дужках римською цифрою позначається ступінь його окиснення.

Наприклад: $\text{Mn}(\text{OH})_2$ – манган (II) гідроксид, $\text{Mn}(\text{OH})_3$ – манган (III) гідроксид.

Таблиця 2.3 – Добування основ

Спосіб добування	Приклади
Добування розчинних основ	
1 Взаємодія активних металів (лужних і лужноземельних) з водою	$2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{H}_2\uparrow$ $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\uparrow$
2 Взаємодія оксидів активних металів з водою	$\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2$
Добування нерозчинних основ	
3 Взаємодія розчинів солей і лугів	$\text{CuCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Cu}(\text{OH})_2\downarrow + 2\text{NaCl}$

Таблиця 2.4 – Хімічні властивості основ

Розчинні основи	Нерозчинні основи
Взаємодія із кислотними оксидами	
$2\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{KHCO}_3$	—
Взаємодія із кислотами (реакція нейтралізації)	
$\text{NaOH} + \text{HNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
Взаємодія із солями	
$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 = 2\text{KOH} + \text{BaSO}_4\downarrow$, $3\text{KOH} + \text{Fe}(\text{NO}_3)_3 = \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{KNO}_3$	—
Термічний розклад	
—	$\text{Cu}(\text{OH})_2 \xrightarrow{t} \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$
Амфотерні гідроксиди взаємодіють	
з кислотами як основи: $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	з основами як кислоти: $\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$

2.3 Кислоти

Кислоти – складні речовини, що складаються з атомів Гідрогену та кислотного залишку.

За хімічним складом розрізняють безоксигенові й оксигеновмісні кислоти. Кількість атомів Гідрогену в молекулі кислоти, здатних замінюватися на метал або металоподібну групу атомів з утворенням солей, визначає її *основність*.

Таблиця 2.5 – Класифікація кислот

За складом		За основністю		
оксигеновмісні	безоксигенові	одноосновні	Двоосновні	Триосновні
HNO ₃	HCl	HNO ₃	H ₂ CO ₃	H ₃ PO ₄ (три атоми H)
H ₂ SO ₄	H ₂ S	HCl	H ₂ SO ₃	
H ₃ PO ₄	HI	HI	H ₂ SO ₄	
H ₂ CO ₃	HF	HBr	H ₂ S	
H ₂ SO ₃	HBr	(один атом H)	(два атоми H)	
H ₂ SiO ₃				

Номенклатура кислот. Назви кислот утворюють з міжнародних назв кислотних залишків. При цьому назва оксигеновмісної кислоти, в якій елемент виявляє вищий ступінь окиснення, має закінчення «на».

Наприклад:

HNO₃ – нітратна кислота (азотна),

H₂SO₄ – сульфатна кислота (сірчана)

Якщо кислотоутворюючий елемент виявляє в молекулі даної кислоти нижчий ступінь окиснення, то назва кислоти має закінчення -итна або -ітна.

Наприклад: HNO₂ – нітритна кислота, H₂SO₃ – сульфїтна кислота.

Назви безоксигенових кислот у таких випадках мають закінчення -идна або -ідна.

Наприклад: HCl – хлоридна кислота, H₂S – сульфїдна кислота.

Група атомів, що залишається після відщеплення від молекули кислоти атомів Гідрогену, називається *кислотним залишком*.

Таблиця 2.6 – Кислоти

Назва кислоти	Формула	Кислотний залишок
1	2	3
Хлоридна (хлороводнева, соляна)	HCl	Cl ⁻ – хлорид
Бромїдна (бромоводнева)	HBr	Br ⁻ – бромїд
Йодидна (йодоводнева)	HI	I ⁻ – йодид
Фторидна (флуороводнева)	HF	F ⁻ – фторид
Сульфїдна (сірководнева)	H ₂ S	S ²⁻ – сульфїд HS ⁻ – гїдрогенсульфїд

Продовження таблиці 2.6

1	2	3
Сульфатна (сірчана)	H ₂ SO ₄	SO ₄ ²⁻ – сульфат HSO ₄ ⁻ – гідрогенсульфат
Сульфитна (сірчиста)	H ₂ SO ₃	SO ₃ ²⁻ – сульфит HSO ₃ ⁻ – гідрогенсульфит
Нітратна (азотна)	HNO ₃	NO ₃ ⁻ – нітрат
Нітритна	HNO ₂	NO ₂ ⁻ – нітрит
Ортофосфатна (ортофосфорна)	H ₃ PO ₄	PO ₄ ³⁻ – ортофосфат HPO ₄ ²⁻ – гідрогенортофосфат H ₂ PO ₄ ⁻ – дигідрогенортофосфат
Карбонатна (вугільна)	H ₂ CO ₃	CO ₃ ²⁻ – карбонат HCO ₃ ⁻ – гідрогенкарбонат
Силікатна (кремнієва)	H ₂ SiO ₃	SiO ₃ ²⁻ – силікат HSiO ₃ ⁻ – гідрогенсилікат

Таблиця 2.7 – Добування кислот

Спосіб добування	Приклади
1 Взаємодія кислотного оксиду з водою (для оксигеновмісних кислот)	SO ₃ + H ₂ O = H ₂ SO ₄ , P ₂ O ₅ + 3H ₂ O = 2H ₃ PO ₄
2 Взаємодія водню з неметалом і наступне розчинення отриманого продукту у воді (для безоксигенових кислот)	H ₂ + Cl ₂ = 2HCl, H ₂ + S = H ₂ S
3 Взаємодія кислот із солями	Ba(NO ₃) ₂ + H ₂ SO ₄ = BaSO ₄ ↓ + 2HNO ₃ Na ₂ SiO ₃ + 2HCl = H ₂ SiO ₃ ↓ + 2NaCl FeS + 2HCl = FeCl ₂ + H ₂ S↑

За звичайних умов більшість кислот є безбарвними рідинами. Майже всі кислоти розчинні у воді, крім силікатної H₂SiO₃. Всі кислоти важчі за воду. Деякі з них леткі (HCl, H₂S, HNO₃) і мають задушливий запах. Для водних розчинів кислот характерний кислий смак і здатність змінювати колір індикаторів. Характерні властивості кислот обумовлені наявністю в них йонів Гідрогену.

Таблиця 2.8 – Хімічні властивості кислот

Хімічні властивості	Приклади
1 Взаємодія з основами (реакція нейтралізації)	H ₂ SO ₄ + 2KOH = K ₂ SO ₄ + 2H ₂ O
2 Взаємодія з основними оксидами	2HCl + MgO = MgCl ₂ + H ₂ O
3 Взаємодія з металами (у відповідності з їх положенням у ряді напруг металів)	Zn + 2HCl = ZnCl ₂ + H ₂ ↑
4 Взаємодія із солями з утворенням газу чи осаду	H ₂ SO ₄ + BaCl ₂ = BaSO ₄ ↓ + 2HCl, 2HCl + K ₂ CO ₃ = 2KCl + H ₂ O + CO ₂ ↑

2.4 Солі

Солі – складні речовини, що складаються з атомів металу та кислотних залишків. Солі можна розглядати як продукт повного або часткового заміщення атомів Гідрогену кислоти на метал або гідроксильних груп основ на кислотні залишки.

За своїми хімічними властивостями та складом солі поділяються на середні, кислі, основні, подвійні, змішані, комплексні (подвійні, змішані й комплексні солі в цьому розділі не розглядаються).

Таблиця 2.9 – Класифікація солей

Солі	Формула	Назва
Середні	Na_2SO_4	натрій сульфат
Кислі	NaHCO_3	натрій гідроген карбонат
Основні	$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$	ферум(III) дигідроксид хлорид
Подвійні	$\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$	алюміній калій сульфат
Змішані	CaOCl_2	кальцій оксид хлорид
Комплексні	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}$	діаміноаргентум бромід

Середні (нормальні) солі – продукти повного заміщення йонів гідрогену кислоти на катіони металів (або металоподібної групи атомів) або гідроксид-йонів основ на кислотні залишки.

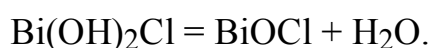
Солі, що утворюються при заміщенні йонів Гідрогену багатоосновної кислоти на катіони різних металів називаються подвійними (KNaSO_4).

Солі, що утворюються при заміщенні гідроксид-йонів багатокислотної основи на різні кислотні залишки, називаються змішаними ($\text{Ca}(\text{OCl})\text{Cl}$).

Кислі солі (гідрогенсолі) – продукти неповного заміщення йонів Гідрогену багатоосновних кислот на катіони металів. До складу кислих солей, крім катіона металу, входять один або кілька катіонів Гідрогену (NaHSO_4 , KH_2PO_4).

Основні солі (гідроксидосолі) – продукти неповного заміщення гідроксид-йонів багатокислотних основ або амфотерних гідроксидів кислотними залишками (MgOHCl , $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$).

До основних солей належать і оксосолі, наприклад, BiOCl , які утворюються дегідратацією гідроксосолей:



Їх назви будуються за схемою: назва катіона + слово «оксид» + назва аніона. Наприклад, BiOCl – бісмут (III) оксид хлорид.

Номенклатура солей. Назви середніх солей утворюються з двох слів: назви металу у називному відмінку та назви аніона кислоти. Якщо метал виявляє різні ступені окиснення і утворює декілька середніх солей, то в їхніх назвах ступінь окиснення металу зазначається римською цифрою в дужках, наприклад: CrSO_4 – хром(II) сульфат; $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ – хром(III) сульфат. Назви подвійних і змішаних солей утворюються так само, як і назви середніх солей: $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ – алюміній калій дисульфат; $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$ – кальцій гіпохлорит-хлорид.

Назви *кислих* солей утворюють з назв аніонів кислот, металу та префікса гідроген – (гідро-), який підкреслює наявність йонів гідрогену в їх складі. Якщо молекула солі містить не один, а кілька атомів Гідрогену, то до її назви додають числівники ди-, три-, тетра-, що вказують кількість цих атомів, наприклад:

Na_2HPO_4 – натрій гідрогенортофосфат;

NaH_2PO_4 – натрій дигідрогенортофосфат.

Назви *основних* солей утворюють з назв аніонів кислот, металу та слів гідроксид (гідроксо-) або оксид (оксо-), які підкреслюють наявність гідроксид-йонів або атомів Оксигену в їх складі. Якщо молекула основної солі містить декілька гідроксид-йонів або атомів Оксигену, то до її назви додають числівники ди-, три-, тетра- і т.д., що вказують їх число.

Назва будується за схемою:

назва катіона + слово «гідроксид» + назва аніона.

Наприклад:

$\text{Al}(\text{OH})\text{Cl}_2$ – алюміній гідроксид хлорид (алюміній гідроксохлорид);

$\text{Al}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – алюміній дигідроксид хлорид (алюміній дигідроксохлорид);

$\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ – ферум (III) дигідроксид хлорид;

BiOCl – бісмут (III) оксид хлорид.

Таблиця 2.10 – Добування солей

Спосіб добування	Приклади
1	2
Середні солі	
1 Взаємодія металів із неметалами	$2\text{Na} + \text{Cl}_2 = 2\text{NaCl}$
2 Взаємодія металів із кислотами	$\text{Zn} + 2\text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$
3 Взаємодія металів із розчинами солей менш активних металів	$\text{Fe} + \text{CuSO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$
4 Взаємодія основних оксидів із кислотними	$\text{MgO} + \text{CO}_2 = \text{MgCO}_3$
5 Взаємодія основних і амфотерних оксидів із кислотами	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
6 Взаємодія основ із кислотним оксидом	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{BaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$
7 Взаємодія основ із кислотами	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
8 Взаємодія солей із кислотами	$\text{MgCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$
9 Взаємодія лугів із розчинами солей	$\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = 2\text{NaOH} + \text{BaSO}_4\downarrow$
10 Взаємодія розчинів двох солей	$\text{AgNO}_3 + \text{NaCl} = \text{NaNO}_3 + \text{AgCl}\downarrow$

1	2
Кислі солі	
1 Взаємодія надлишку кислот з основами	$\text{KOH} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
2 Взаємодія основ з надлишком кислотних оксидів	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{CO}_2 = \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$
3 Взаємодія середніх солей з багатоосновними кислотами	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4\text{H}_3\text{PO}_4 = 3\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)$
4 Взаємодія основних або амфотерних оксидів з багатоосновними кислотами, які у надлишку	$\text{K}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O},$ $\text{ZnO} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Zn}(\text{HSO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$
Основні солі	
1 Взаємодія надлишку багатоосновних основ або амфотерних гідроксидів з кислотами	$\text{Bi}(\text{OH})_3 + 2\text{HNO}_3 = \text{Bi}(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O},$ $\text{Bi}(\text{OH})_3 + \text{HNO}_3 = \text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
2 Взаємодія середніх солей з основами, що мають однаковий катіон	$\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{Ca}(\text{OH})\text{Cl}$
3 Взаємодія середніх солей з лугами	$\text{FeCl}_3 + \text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{NaCl}$

Таблиця 2.11 – Хімічні властивості солей

Хімічні властивості	Приклади
1	2
Середні солі	
1 Обмінні реакції з кислотами, основами й іншими солями	$\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl}\downarrow + \text{HNO}_3,$ $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaOH} = \text{Fe}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NaNO}_3,$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{BaCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{BaSO}_4$
2 Взаємодія з металами, які більш активні за метал, що входить до складу солі	$\text{Zn} + \text{CuSO}_4 = \text{ZnSO}_4 + \text{Cu},$ $\text{Cu} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{Hg}$
3 Термічний розклад	$\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$ $2\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \longrightarrow 2\text{CuO} + 4\text{NO}_2\uparrow + \text{O}_2\uparrow$
Кислі солі	
1 Взаємодія із лугами з одержанням середніх солей і води	$\text{Ba}(\text{HCO}_3)_2 + \text{Ba}(\text{OH})_2 = 2\text{BaCO}_3\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$
2 Взаємодія із основними і амфотерними оксидами з утворенням середніх солей і води	$2\text{NaHSO}_4 + \text{Na}_2\text{O} = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O},$ $\text{ZnHSO}_4 + \text{ZnO} = 2\text{ZnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3 Взаємодія із активними металами з утворенням середніх солей і водню	$2\text{NaHSO}_4 + 2\text{Na} = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2$
4 Термічний розклад з утворенням середніх солей	$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3\downarrow + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$

1	2
Основні солі	
1 Взаємодія з кислотами з утворенням середніх солей	$\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} + \text{HCl} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
2 Взаємодія з кислотними оксидами з утворенням середніх солей	$2\text{Mg}(\text{OH})\text{NO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{Mg}(\text{N})_3 + \text{H}_2\text{O}$
3 Термічний розклад	$\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$

ТЕМА 3 ПЕРІОДИЧНИЙ ЗАКОН Д. І. МЕНДЕЛЄЄВА

3.1 Будова атома

3.1.1 Уявлення про складність структури атома

Атом (від грец. *άτομος* — неподільний) — найменша частинка хімічного елемента, яка зберігає всі його хімічні властивості.

До кінця XIX ст. в хімії панувало уявлення про неподільний атом. Завдяки дослідженням цілого ряду вчених було встановлено, що атом подільний і є складною системою — це відкриття катодних променів (В. Крукс, Дж. Дж. Томсон 1879 р.), радіоактивності (А. Бекерель, 1896 р.), протона (Е. Резерфорд, 1919 р.), нейтрона (Д. Чедвік, 1932 р.).

Атом складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів. Носієм позитивного заряду ядра є протони. В ядрі також знаходяться нейтрони. Протони і нейтрони — ядерні частинки — називаються нуклонами (від латинського *nucleos* — ядро).

Ядро складає фундаментальну основу атома і визначає індивідуальність елементів.

Протон (p) — це позитивно заряджена частинка, маса якої дорівнює одній атомній одиниці маси (а.о.м.), а заряд умовно дорівнює +1.

Нейтрон (n) — це електронейтральна частинка, маса якої дорівнює одній атомній одиниці маси.

Електрон (\bar{e}) — це негативно заряджена частинка, маса якої дорівнює 0,00054 а.о.м., а заряд умовно дорівнює -1.

Число протонів у ядрі визначає величину позитивного заряду ядра. Йому відповідає порядковий номер елемента Z . Масове число A відповідає сумарному числу протонів і нейтронів і визначає наближену величину маси атома. Число нейтронів у ядрі N дорівнює:

$$N = A - Z.$$

Ядра всіх атомів даного елемента мають одне й те ж число протонів (Z), але вміст нейтронів, а відповідно, й масове число (A) у них можуть відрізнятися. Наприклад: ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{17}_8\text{O}$, ${}^{18}_8\text{O}$.

Елементи, в ядрах атомів яких міститься різне число нейтронів, але однакове число протонів, називаються *ізотопами*. З їх відкриттям по-новому було сформульовано поняття хімічного елемента: *це вид атомів, що мають однаковий заряд ядра*.

У 1911 р. Е. Резерфорд запропонував ядерну модель будови атома, згідно з якою в центрі атома знаходиться позитивно заряджене ядро, навколо якого рухаються електрони, число яких дорівнює позитивному заряду ядра, тобто порядковому номеру елемента. Сумарний негативний заряд електронів ($-Z$) дорівнює позитивному заряду ядра ($+Z$), тому атом в цілому електронейтральний. Якщо прийняти ядерну модель будови атома за істину, то електрон під час обертання навколо ядра повинен безперервно випромінювати енергію і, в кінці-кінців, впасти на ядро, внаслідок чого атом припинив би своє існування. Однак атом, як відомо, є стійкою системою. Крім того, спектр випромінювання електрона має бути суцільним, а він насправді лінійчастий.

Усунув слабкі сторони гіпотези Резерфорда, Н. Бор, запропонував теорію, що об'єднала ядерну модель будови атома з квантовою теорією світла, висунутою М. Планком. Н. Бор дійшов висновку, що енергія електронів в атомі змінюється стрибкоподібно.

Основні положення своєї теорії Н. Бор сформулював трьома постулатами:

- електрони можуть обертатися навколо ядра не по будь-яких, а тільки по деяких певних (стаціонарних) колових орбітах;
- електрон, що обертається на стаціонарній орбіті, не випромінює електромагнітної енергії;
- випромінювання (поглинання) енергії відбувається під час стрибкоподібного переходу електрона з однієї стаціонарної орбіти на іншу.

3.1.2 Корпускулярно-хвильова двоїстість електрона

У 20-х роках ХХ ст. завдяки роботам де Бройля, Е. Шредінгера, В. Гейзенберга та ін. були розроблені основи хвильової теорії про двоїсту корпускулярно-хвильову природу світлового випромінювання, а також мікрочастинок: електронів, протонів, нейтронів тощо.

У 1924 р. француз Луї де Бройль висловив ідею про те, що матерія має як хвильові, так і корпускулярні властивості. Згідно з рівняннями де Бройля:

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

де m і v – відповідно до маси і швидкості руху матеріальної частинки, λ – довжина хвилі, електрон одночасно є частинкою і поводить себе як хвиля. Хвильові властивості електронів були виявлені під час пропускання пучка електронів крізь дифракційні ґратки. При цьому спостерігалось явище дифракції, аналогічне дифракції рентгенівського проміння. З іншого боку, емісія електронів з поверхні металу під дією струму або температури свідчить про те, що електрон – частинка. Випромінювання складається з мікрочастинок – фотонів, що переносять кванти енергії. Нове уявлення про

електрон примусило відмовитись від прийнятої раніше моделі атома, в якій електрон рухається по визначених траєкторіях, що відповідають плоским (круговим і еліптичним) орбітам. Електрон може знаходитись в будь-якій точці простору, що оточує ядро, але ймовірність його перебування в ньому (в тій чи іншій його частині) неоднакова.

Німецький фізик В. Гейзенберг запропонував принцип невизначеності, згідно з яким не можна одночасно встановити точне місце знаходження електрона в просторі і його швидкість або імпульс ($p = mv$).

Стан електрона в атомі можна описати за допомогою хвильової функції $\Psi(X, Y, Z)$, як функції трьох координат. Ця функція набуває різних значень в різних точках атомного простору. Однак особливий зміст має не сама функція Ψ , а значення Ψ^2 яке виражає ймовірність знаходження електрона в певній ділянці простору. Електрон при цьому ніби розпорошений навколо ядра по сфері, що віддалена від ядра на деяку відстань, утворюючи електронну хмарку нерівномірної густини. Максимальна електронна густина відповідає найбільшій ймовірності знаходження електрона у цій області навколо ядерного простору.

При цьому хвильова функція, що є розв'язком рівняння Шредінгера, називається **орбіталлю**, а Ψ^2 відображає густину ймовірності перебування електрона в певній ділянці простору.

Квантова механіка не визнає поняття про траєкторію руху електрона (орбіту) і вводить поняття про електронний розподіл з певною хвильовою функцією, яку прийнято називати атомною орбіталлю (АО). Кожний електрон займає лише свою орбіталь.

3.1.3 Характеристика атомних орбіталей за допомогою квантових чисел

Основними характеристиками, що визначають рух електрона в атомі, є енергія та просторові особливості відповідної орбіталі. Їх визначають за допомогою квантових чисел.

Стан електрона в атомі характеризується значеннями **чотирьох квантових чисел**:

1 Головне квантове число n визначає енергію електрона в атомі й його відстань від ядра. Воно набуває значень цілих чисел від 1 до ∞ . Чим менше n , тим більше енергія взаємодії електрона з ядром (тим ближче до ядра знаходиться електрон). Електрони з однаковим значенням n утворюють енергетичний рівень. Кількість рівнів, на яких перебувають електрони, збігається з номером періоду, у якому знаходиться елемент у періодичній системі. Номера цих рівнів позначають цифрами 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 (або – літерами K, L, M, N, O, P, Q).

2 Орбітальне (побічне) квантове число l визначає форму орбіталі і характеризує енергію електрона на підрівні. Воно може набувати значення тільки цілих чисел від 0 до $(n - 1)$, де n – головне квантове число:

$$l = 0, 1, 2, 3 \dots (n - 1).$$

Окрім числових, орбітальне квантове число l має і літерні позначення:

Числове позначення орбітального квантового числа (l)	0	1	2	3	4
Літерне позначення	s	p	d	f	g

Електрони з однаковим значенням l утворюють підрівень. Підрівні позначаються літерами s, p, d, f,...

Так, на першому енергетичному рівні ($n = 1$) є один підрівень (s), на другому енергетичному рівні ($n = 2$) можливі тільки два підрівня (s і p), для яких $l = 0$ (s-підрівень), $l = 1$ (p-підрівень), на третьому ($n = 3$) – три підрівня (s, p і d) і т.д. Кількість енергетичних підрівнів дорівнює номеру даного енергетичного рівня, тобто значенню головного квантового числа n .

Підрівні відрізняються один від одного енергією зв'язку електрона з ядром.

Орбіталі одного підрівня мають однакову енергію й форму.

s-орбіталь має сферичну форму, p-орбіталь має форму гантелі (вісімки), d- і f-орбіталі мають більш складні форми.

Позначення орбіталі включає номер енергетичного рівня й літеру, що відповідає даному підрівню: 1s, 3d-орбіталь.

Таким чином, енергія електрона в атомі залежить не тільки від значення головного квантового числа n , але й від значення орбітального числа l . А це означає, що *енергія електрона в атомі визначається сумою значень головного і орбітального квантових чисел ($n + l$)*.

3 Магнітне квантове число m_l визначає орієнтацію електронної орбіталі в просторі на даному енергетичному підрівні й може у межах певного підрівня приймати значення цілих чисел від $-l$ до $+l$, у тому числі значення нуль ($-l...0...+l$). Певному значенню l відповідає $(2l+1)$ магнітних квантових чисел. Так, при $l = 0$ (це s-орбіталь) можливе тільки $m_l = 0$. Це означає, що s-орбіталь має однакову орієнтацію відносно трьох осей координат (рис. 3.1, а). При $l = 1$ (p-орбіталь) m_l може набувати трьох значень: $-1, 0, +1$.

Це означає, що можуть існувати три p-орбіталі (p_x, p_y, p_z) з орієнтацією за координатними осями x, y, z (рис. 2, б). При $l = 2$ (d-орбіталь) m_l може набувати п'ять значень: $-2, -1, 0, +1, +2$. Це означає, що може існувати п'ять d-орбіталей і так далі.

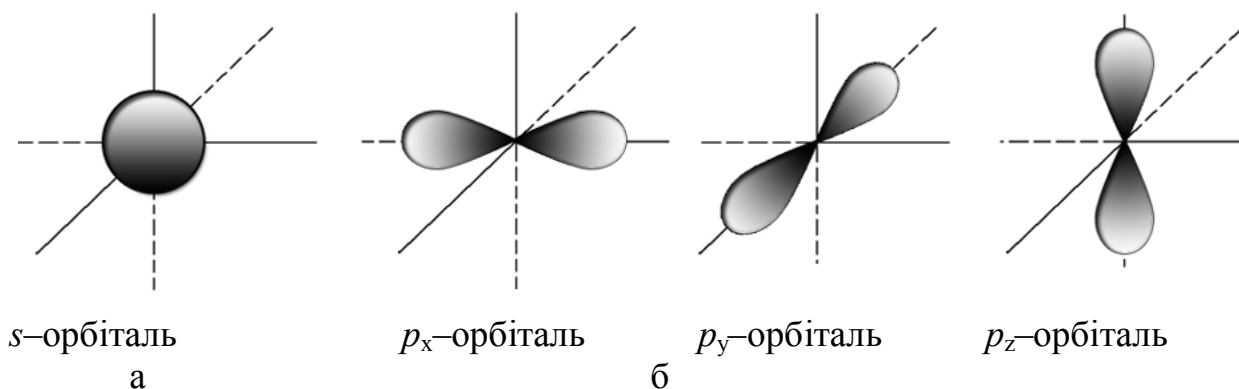
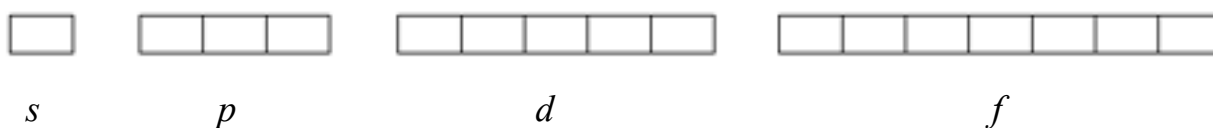


Рисунок 1 – Зображення атомних орбіталей: а – s-орбіталь; б – p-орбіталь

Магнітне квантове число визначає кількість орбіталей на підрівні, що дорівнює кількості значень m_l .

Орбітальне квантове число (l)	Магнітне квантове число (m_l)	Число орбіталей з даним значенням ($2l + 1$)
0 (s)	0	1
1 (p)	-1, 0, +1	3
2 (d)	-2, -1, 0, +1, +2	5
3 (f)	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7

Атомні орбітали зображують у вигляді енергетичних комірок, кількість яких на даному підрівні визначається кількістю значень магнітного квантового числа $m_l = 2l + 1$.



4 Спінове квантове число m_s , може набувати тільки двох значень $+1/2$ і $-1/2$. Вони відповідають двом можливим і протилежним один одному напрямкам власного магнітного моменту електрона, що називають спіном (від англ. spin – веретено). Для позначення електронів з різними спінами використовують символи: \uparrow і \downarrow .

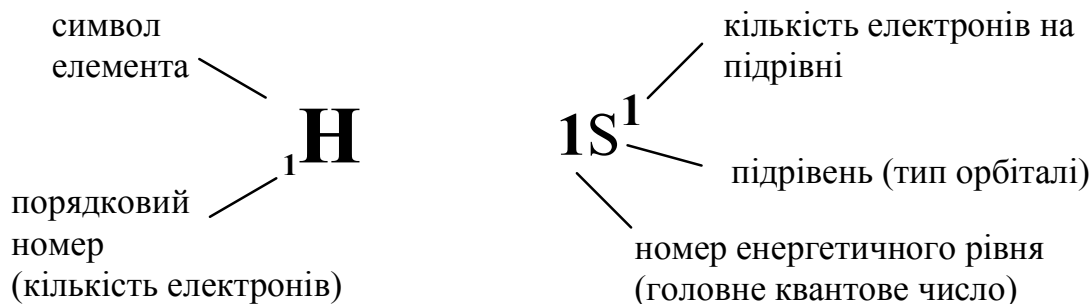
Отже, стан електрона в атомі визначається значеннями всіх чотирьох квантових чисел, які характеризують енергію електрона, його спін, форму електронної хмари і її орієнтацію у просторі.

3.1.4 Електронні формули. Багатоелектронні атоми

Будову електронних оболонок атомів записують за допомогою електронних формул.

Електронна формула – це форма запису електронної будови атома елемента з розподілом електронів за рівнями і підрівнями.

Запишемо електронну будову атома Гідрогену, при цьому скористаємося наступною формою запису:



Електрони в атомі розподіляються за енергетичними рівнями і підрівнями у відповідності до таких правил:

Принцип Паулі: в атомі не може бути навіть двох електронів з однаковими значеннями всіх чотирьох квантових чисел. Наслідком цього правила є те, що на одній орбіталі може перебувати не більше двох електронів, що мають протилежні спіни:

$\boxed{\uparrow}$ – неспарений електрон;

$\boxed{\uparrow\downarrow}$ – спарені електрони (з антипаралельними, або протилежно спрямованими спінами).

Використовуючи принцип Паулі, можна розрахувати максимальну кількість електронів на енергетичному рівні й підрівні.

Підрівень	Кількість орбіталей	Максимальна кількість електронів
<i>S</i>	1	2
<i>P</i>	3	6
<i>D</i>	5	10
<i>f</i>	7	14

Максимальну кількість електронів N на енергетичному рівні обчислюють за формулою: $N = 2n^2$,

де n – головне квантове число.

Правило Хунда: стійкому стану атома відповідає такий розподіл електронів у межах енергетичного підрівня, при якому абсолютне значення сумарного спіна є максимальним.

Наприклад: на $2p$ -підрівні потрібно розмістити три електрона ($2p^3$):

$\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$ – сумарний спін дорівнює $3/2$, відповідає правилу Хунда;

$\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{}$ – сумарний спін дорівнює $1/2$, не відповідає правилу Хунда.

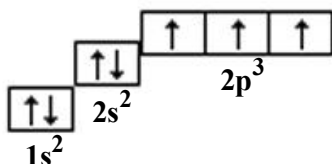
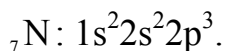
Стабільному стану електрона в атомі відповідає мінімальне значення його енергії. Будь-який інший його стан є збудженим, нестабільним, з якого електрон самовільно переходить у стан з більш низьким рівнем енергії. Тому послідовність заповнення електронами енергетичних рівнів визначається правилом найменшого запасу енергії:

– **перше Правило Клечковського** (або правило найменшого запасу енергії): заповнення електронами енергетичних підрівнів відбувається за зростанням їх енергії, яка характеризується сумою головного та побічного квантового числа ($n+l$);

– **друге правило Клечковського:** якщо сума $n+l$ двох різних орбіталей однакова, то першою заповнюється орбіталь, у якої n менше.

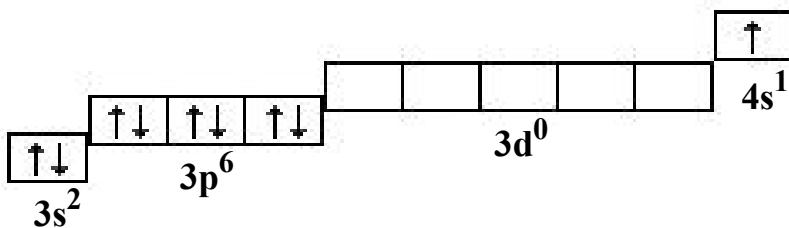
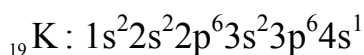
Для того, щоб написати електронну формулу атома, необхідно знати його порядковий номер у таблиці Менделєєва (він відповідає кількості електронів).

Запишемо електронну формулу Нітрогену (порядковий номер сім, період – другий). В атомі Нітрогену 7 електронів знаходяться на двох енергетичних рівнях. Ми вже знаємо, що на 1 рівні є тільки один підрівень – s , і на ньому можуть знаходитися максимально два електрони: $1s^2$. На 2 рівні є два підрівня – s і p : $2s2p$. На другому енергетичному рівні нам треба розмістити $7 - 2 = 5$ електронів: $2s^22p^3$. Електронну будову атома Нітрогену можна записати за допомогою наступної формули:



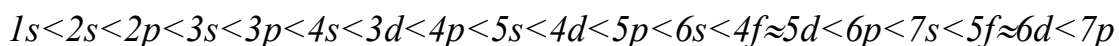
– графічна електронна формула (три електрони на $2p$ -підрівні розміщуємо так, щоб сумарний спін був максимальним).

Складніше заповнюються електронні оболонки атомів елементів четвертого періоду – в них є по чотири енергетичних рівні. Запишемо електронну формулу і схему електронної структури атома Калію.



На третьому енергетичному рівні є три підрівні: s , p і d , але після заповнення $3p$ -орбіталі заповнюватися буде не $3d$, а $4s$ -орбіталь. Це відбувається відповідно до першого правила Клечковського. Справді, для $3d$ -підрівня $n = 3$, $l = 2$ сума $(n + l) = 5$, а для $4s$ -підрівня $n = 4$, $l = 0$ сума $(n + l) = 4$. Отже, енергія $4s$ -підрівня менша, ніж $3d$ -підрівня, тому $4s$ -підрівень повинен заповнюватися раніше.

З урахуванням правил Клечковського, послідовність заповнення електронами енергетичних підрівнів в багатоелектронних атомах відбувається за такою схемою:



Для кожного атома можлива різна кількість електронних станів, що відрізняються за своєю енергією (основний та збуджені стани).

Хімічні елементи за характером заповнення електронних шарів атомів поділяють на s -елементи (заповнюється s -підрівень зовнішнього шару), p -елементи (заповнюється p -підрівень зовнішнього шару), d -елементи (заповнюється d -підрівень передостаннього електронного шару) і f -елементи (відбувається заповнення f -підрівнів третього ззовні енергетичного рівня) – так звані електронні сімейства.

3.2 Вплив електронної будови атомів на властивості елементів

3.2.1 Періодичний закон і періодична система хімічних елементів

Кількісною характеристикою, яка визначає хімічну природу елемента є його порядковий номер Z , який дорівнює числу протонів у ядрі (заряду ядра), а не маса атома, як передбачав Менделєєв.

Періодичний закон за Д. І. Менделєєвим: «Властивості простих тіл, а також форми і властивості сполук елементів перебувають у періодичній залежності від величини атомних мас елементів».

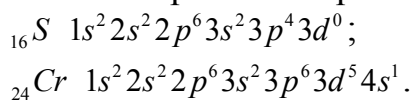
Сучасне формулювання періодичного закону: «Властивості елементів, а також форми і властивості сполук елементів перебувають в періодичній залежності від зарядів ядер їх атомів».

Графічне зображення періодичного закону – періодична система елементів Д. І. Менделєєва. Періодична система складається з 7 періодів (є малі та великі), 8 груп (головні та побічні).

Період – це горизонтальний ряд, в якому містяться елементи, атоми яких мають однакову кількість енергетичних рівнів. Елементи розміщені за зростанням їх заряду ядра (порядкових номерів). Періоди поділяються на малі (I, II, III) та великі (IV, V, VI, VII). Малий період складається з одного ряду, а великий – з двох (парного та непарного).

У першому періоді два елементи, у другому і третьому – по 8 елементів. У елементів другого періоду заповнюється шар з ($n=2$): спочатку $2s$ -орбіталь, а потім послідовно три $2p$ -орбіталі. У елементів третього періоду заповнюється шар з ($n=3$), який складається із $3s$ -, $3p$ - і $3d$ -орбіталей. На відміну від другого періоду в третьому періоді на зовнішньому шарі вільними залишаються $3d$ -орбіталі. Великі періоди четвертий і п'ятий складаються із 18 елементів. У атомів елементів четвертого періоду починає заповнюватись $4s$ -орбіталь, а не $3d$ -орбіталь. Але при подальшому зростанні ефективного заряду ядра, у наступного після Кальцію елемента Скандію стан $3d$ стає енергетично більш вигідним, ніж $4p$. Так поступово заповнюються $10d$ -орбіталей у так званих перехідних елементах. Коли $10 d$ -орбіталі заповнились, заповнюється і зовнішній $4p$ шар – 6 елементів. Отже, бачимо, що у великому періоді між s - і p -орбіталами «вклинюються» d -орбіталі. Аналогічно четвертому періоду заповнюється і п'ятий. Шостий період містить 32 елементи і теж починається із заповнення $6s$ -орбіталей. Потім заповнюється передостанній шар $5d$ у Лантана. Потім, завдяки знову ж таки збільшенню ефективного заряду ядра у всіх наступних за ним 14 елементів, заповнюється $4f$ -орбіталі (це другий ззовні шар). Потім до Hg дозаповнюється $5d$ -шар і завершується $6p$ -шар. Аналогічно заповнюється сьомий період – неповний. Отже, в міру зростання заряду ядра відбувається закономірне періодичне повторювання властивостей елементів. Купрум, Аурум і Аргентум, не дивлячись на те, що це d -елементи, відносяться до головної підгрупи I групи. Це тому, що на зовнішньому шарі є тільки 1електрон, а другий із $4s$ -електронів «провалився» в $3d$ -, $4d$ - і $5d$ -підшари відповідно для Cu, Ag, Au.

Група – це вертикальний стовпчик, що містить елементи, будова атома і властивості яких подібні. Кожна група поділяється на головну (А) та побічну (В) підгрупу, елементи яких відрізняються між собою за будовою зовнішнього енергетичного рівня та властивостями. Номер групи показує кількість валентних електронів, а отже, максимальну валентність елемента (є винятки). Для елементів головних підгруп характерне заповнення s-підрівня (s-елементи) або p-підрівня (p-елементи) зовнішнього енергетичного рівня. Для елементів побічних підгруп відбувається заповнення d-підрівня передостаннього рівня (d-елементи), у лантаноїдів та актиноїдів заповнюються відповідно 4f-і 5f-підрівні (f-елементи). У елементів головних підгруп валентні електрони розташовані на зовнішньому енергетичному рівні, у елементів побічних підгруп – на зовнішньому (останньому) рівні та на підрівні передостаннього рівня. Наприклад:



Наведені елементи мають однакову кількість валентних електронів, належать до однієї групи, але різних підгруп і принципово відрізняються за своїми властивостями (S – неметал, Cr – метал).

3.2.2 Періодична зміна властивостей хімічних елементів

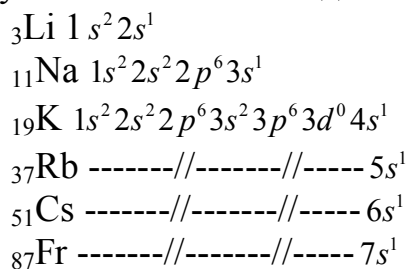
Хімічна природа елемента зумовлена здатністю його атома втрачати або приймати електрони. Ті з них, які легко віддають електрони, називаються металами, а які приймають – неметалами. Атоми металів, віддаючи електрони, перетворюються в позитивно заряджені йони (Me^{n+}), тобто окиснюються, проявляючи в свою чергу, сильні відновні властивості: $Me - n\bar{e} = Me^{n+}$.

Атоми неметалів, навпаки – є сильними окисниками (приєднують електрони).

Зміна властивостей по групах.

Найбільше значення для хімічної характеристики елемента має будова зовнішнього енергетичного рівня, тому що електрони саме цього рівня мають максимальний запас енергії і приймають участь в утворенні хімічних зв'язків. В одній і тій же групі знаходяться елементи, атоми яких при однаковій кількості зовнішніх (валентних) електронів відрізняються числом електронних рівнів.

Зовнішній енергетичний рівень елементів першої групи головної підгрупи має такий вигляд:



Загальну формулу зовнішнього енергетичного рівня можна записати так: ns^1 , де n – номер періоду, що дорівнює значенню головного квантового числа.

Для елементів I–VIII груп головних підгруп (A) загальні формули зовнішнього енергетичного рівня матимуть вигляд:

I-A гр. – ns^1

II-A гр. – ns^2

III-A гр. – ns^2np^1

IV-A гр. – ns^2np^2

V-A гр. – ns^2np^3

VI-A гр. – ns^2np^4

VII-A гр. – ns^2np^5

VIII-A гр. – ns^2np^6

Відстань електронів зовнішнього енергетичного рівня від ядра зростає із зростанням порядкового номера елемента (зверху вниз), його зв'язок з позитивним ядром стає слабкішим, здатність атома віддавати електрони (тобто здатність атома проявляти металеві властивості) посилюється.

Зміна властивостей за періодами. В одному періоді містяться елементи, атоми яких мають однакове число електронних рівнів, а число зовнішніх електронів зростає зліва-направо і одночасно зростає заряд ядра. Чим менше електронів, тим слабше вони зв'язані з ядром і краще проявляють відновні властивості. Тобто, в періодах зліва – направо металеві властивості зменшуються, а окислювальні – зростають.

Кількісно здатність атомів приєднувати або віддавати електрони характеризуються такими показниками як радіус атома r_A (нм), енергія іонізації I , (кДж/моль), електронегативність.

Радіус атома (r_A) – це відстань від ядра атома до зовнішнього енергетичного рівня.

За групою зверху вниз радіус атома збільшується, тому що зростає кількість енергетичних рівнів. Чим більший радіус атома, тим слабше утримуються зовнішні електрони і краще виражені відновні (металеві) властивості й навпаки. Найбільші радіуси мають атоми лужних металів, які є найсильнішими відновниками. Далі в межах кожного періоду радіуси зменшуються. Радіуси атомів галогенів найменші.

Отже, в групі зверху вниз металеві властивості зростають. Серед хімічних елементів I групи найактивнішим металом є францій. Неметалічні властивості в групі (A) зверху вниз спадають. Якщо розглянути елементи VII групи, то можна зробити висновок, що найактивнішим неметалом є фтор.

Енергія йонізації (I) – це енергія, яку необхідно затратити для того, щоб відірвати електрон від незбудженого атома з перетворенням останнього на позитивно заряджений йон. Енергія йонізації виражається в кДж/моль або еВ/атом. В останньому випадку вона дорівнює потенціалу йонізації (виражається в вольтах). Це кількісна характеристика міри «металічності» елемента: чим менше значення енергії йонізації, тим активніший метал. В групі (A) зверху вниз енергія йонізації спадає, металічні властивості зростають.

Спорідненість до електрона. Спорідненістю до електрона (СЕ) називається енергетичний ефект процесу приєднання електрона до

нейтрального атома із перетворенням його в негативний йон. Найбільшу CE мають елементи VII групи. Найменшу CE мають атоми із завершеною $2s$ -конфігурацією (Be, Mg, Zn) $2s6p$ (Ne, Ar, Kr).

Електронегативність – це величина, яка показує здатність атома притягувати до себе електрони. Вона є мірою «неметалічності» елемента: чим більше значення електронегативності, тим сильніший неметал. Мірою електронегативності є арифметична сума енергії йонізації і спорідненості до електрона. Найбільш відома шкала електронегативності Полінга. За його шкалою електронегативність Фтору дорівнює 4,0 і є найбільшою. Найменшим значенням електронегативності характеризуються s -елементи I групи, а найбільшими – p -елементи 7 групи: (F – 4; O – 3,5; Cl – 3,25; Br – 2,8 і т. д.).

Закономірності періодичної системи:

У групах (головних підгрупах) зверху вниз позитивний заряд ядра зростає, кількість валентних електронів стала, кількість енергетичних рівнів збільшується, радіус атома зростає, енергія йонізації спадає, металічні властивості зростають, електронегативність спадає, неметалічні властивості спадають.

У періодах зліва направо позитивний заряд ядра зростає, кількість валентних електронів зростає, кількість енергетичних рівнів стала, радіус атома зменшується, енергія йонізації зростає, металічні властивості спадають, електронегативність зростає, неметалічні властивості зростають.

Отже, причиною періодичного повторення властивостей елементів із збільшенням порядкового номера є періодичне повторення електронної конфігурації зовнішнього енергетичного рівня атомів цих елементів. У цьому полягає фізичний зміст періодичного закону.

ТЕМА 4 ХІМІЧНИЙ ЗВ'ЯЗОК

Усі прості і складні речовини утворюються за рахунок виникнення між атомами, що входять до їх складу, міцних зв'язків, які називають хімічними. Під хімічним зв'язком слід розуміти силу, яка діє між атомами і забезпечує сполучення їх у молекулу або кристал. Хімічний зв'язок виникає внаслідок електростатичної взаємодії позитивно заряджених ядер атомів і негативно заряджених електронів, що приводить до зменшення енергії системи.

Основні параметри хімічного зв'язку – енергія, довжина, кут між зв'язками та полярність. Залежно від природи зв'язаних атомів розрізняють: ковалентний, йонний, водневий та металічний зв'язки.

Розрізняють чотири основних типів зв'язку (рис. 2): ковалентний, йонний, металевий, водневий.

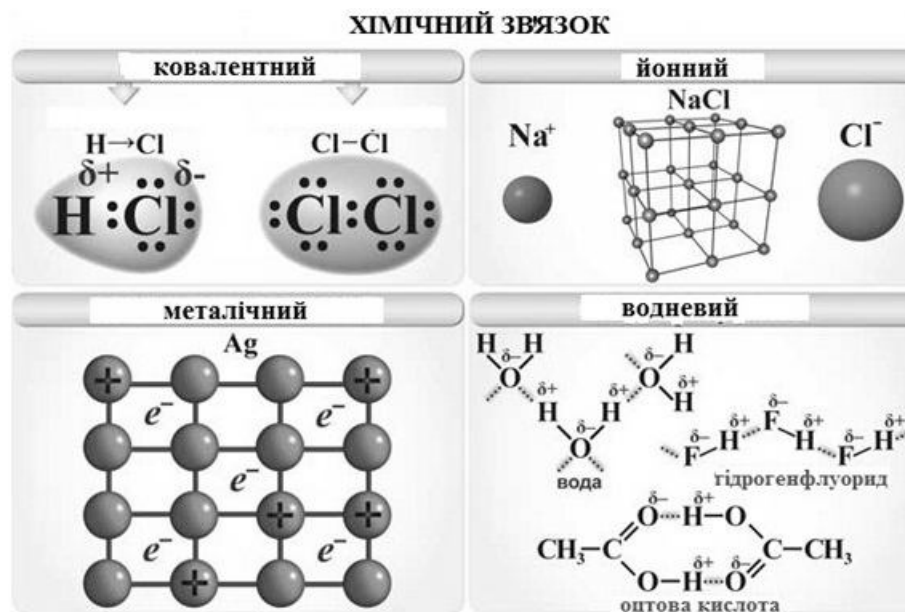
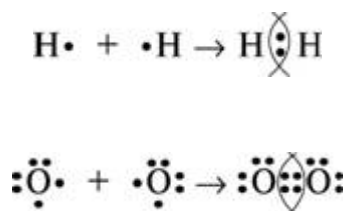


Рисунок 2 – Типи хімічного зв'язку

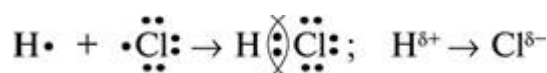
4.1 Ковалентний зв'язок

Ковалентний зв'язок – зв'язок, який здійснюється за допомогою спільних електронних пар. В утворенні хімічного зв'язку беруть участь тільки зовнішні неспарені електрони, число яких визначає валентність елемента. Валентність – це особливість атома одного елемента приєднувати до себе визначену кількість атомів іншого, або здатність його до утворення хімічних зв'язків. Вона визначається кількістю неспарених електронів, які містяться в атомі (s-p – зовнішніх, d-f – передостанніх).

Ковалентний зв'язок може виникати між однаковими атомами неметалів, наприклад, H_2 , O_2 , Cl_2 , і такий зв'язок називається *ковалентним неполярним* (спільна електронна пара симетрична відносно атомів):



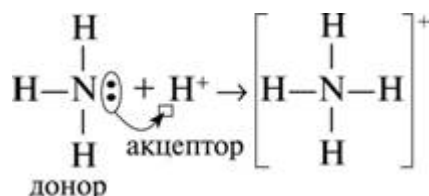
Ковалентний зв'язок може виникати між атомами різних неметалів, наприклад, HCl , H_2O , NH_3 , і такий зв'язок називається *ковалентним полярним*. Полярність зв'язку виникає внаслідок зміщення спільної електронної пари у бік більш електронегативного елемента:



При цьому на атомі більш електронегативного елемента виникає частковий негативний заряд δ^- , а на атомі менш електронегативного елемента виникає частковий позитивний заряд δ^+ . Молекула перетворюється на диполь.

Диполь – це система з двох зарядів, однакових за величиною і протилежних за знаком.

Різновидом ковалентного полярного зв'язку є зв'язок, утворений за *донорно-акцепторним* механізмом, який здійснюється за рахунок неподільної пари електронів одного атома (донора) і вільної орбіталі іншого (акцептора). Такий зв'язок є, наприклад, у йонах амонію NH_4^+ :



Найважливішими характеристиками ковалентного зв'язку є:

Насиченість. Насиченість ковалентного зв'язку зумовлена тим, що в хімічних взаємодіях беруть участь електрони тільки зовнішніх енергетичних рівнів, точніше обмежене число електронів.

Направленість. Електронні хмари атомів мають визначену просторову орієнтацію і область перекривання електронних хмар знаходиться в певному напрямку відносно взаємодіючих атомів.

Полярність зв'язку. Якщо поєднуються атоми одного і того ж елемента (H_2 , Cl_2 , I_2 ...), то кожне ядро атома з однаковою силою притягує пару електронів. Такий зв'язок називається **неполярно ковалентний** (гомеополярний). Якщо взаємодіючі атоми характеризуються різною електронегативністю, то спільна пара електронів зміщується до ядра із більшою електронегативністю атома (HCl , NH_3) Такий зв'язок називається **полярним**.

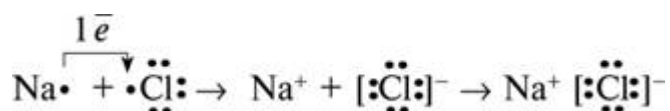
Міцність ковалентного зв'язку. Мірою міцності зв'язку є енергія його розриву. Міцність пов'язана із ступенем перекривання електронних орбіталей. Ковалентний зв'язок – найміцніший з усіх.

Кратність ковалентного зв'язку. Два атоми можуть бути пов'язані одною або двома, або більшою кількістю пар електронів. Ковалентний зв'язок є одинарним (H_2 , Cl_2), подвійним (C_2H_4), потрійним (N_2).

4.2 Йонний зв'язок

Йонний зв'язок – хімічний зв'язок, зумовлений електростатичним притяганням різнойменно заряджених йонів, на які перетворюються атоми внаслідок віддавання або приєднання електронів. Йонний зв'язок утворюється між атомами таких елементів, які значно відрізняються за своєю електронегативністю.

Це типові метали (Na, K, Ca) і типові неметали (Cl, F, O).



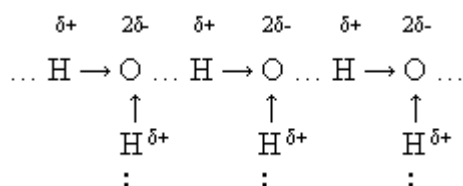
Для йонного зв'язку характерна поляризація, тобто такий взаємовплив йонів один на одного, коли їх електронні оболонки деформуються і довжина йонного зв'язку зменшується. Чим більший заряд йона і менший його радіус, тим більшу поляризаційну здатність має йон. На відміну від ковалентного зв'язку йонний зв'язок не має направленості. Він «насичений».

4.3 Металічний зв'язок

Характерною особливістю атомів металів є наявність невеликої кількості валентних електронів і низька енергія іонізації. Ці електрони, внаслідок великих радіусів атомів металів, достатньо слабо зв'язані зі своїми ядрами і можуть легко відриватися від них і ставати спільними для всього кристалу металу. В результаті в кристалічній ґратці металу виникають позитивно заряджені йони металу та *електронний газ* – сукупність рухливих електронів, які вільно пересуваються по кристалу металу. При утворенні металічного зв'язку атоми зближуються, валентні орбіталі сусідніх атомів перекриваються, завдяки чому електрони зовнішніх рівнів усіх атомів можуть вільно переміщатися по всьому зразку металу, здійснюючи зв'язок між усіма атомами кристала металу. Металічний зв'язок характерний для металів у твердому та рідкому станах, у газоподібному стані зв'язки ковалентні.

4.4 Водневий зв'язок

Водневий зв'язок виникає між молекулами, до складу яких входить атом Гідрогену і атом сильно електронегативного елемента: Флуор, Оксиген, Нітроген, рідше – Хлор, Сульфур. У такій молекулі спільна електронна пара сильно зміщена від атома Гідрогену до атома електронегативного елемента, а позитивний заряд Гідрогена сконцентрований в малому об'ємі. Протон однієї молекули взаємодіє з неподіленою електронною парою атома іншої молекули, усупільнюючи її. Результатом такої взаємодії є утворення зв'язку, що дістав назву водневого. На письмі водневий зв'язок позначається трьома крапками:



В утворення водневого зв'язку, крім електростатичного притягання між протоном та полярною групою, робить внесок і донорно-акцепторна взаємодія.

Для цього зв'язку характерні направленість у просторі і насичуваність. Водневий зв'язок набагато слабкіший ніж ковалентний зв'язок. Але саме він відповідає за асоціацію молекул. Наявністю водневих зв'язків пояснюється більш висока температура кипіння води порівняно з водневими сполуками підгрупи кисню: H_2S , H_2Se , H_2Te (потрібно витратити додаткову енергію для руйнування водневих зв'язків).

Водневий зв'язок відіграє важливу роль під час асоціації молекул, у процесах розчинення, кристалізації, електролітичної дисоціації тощо.

ТЕМА 5 ХІМІЧНА КІНЕТИКА І ХІМІЧНА РАВНОВАГА

5.1 Поняття про швидкість хімічних реакцій

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

Хімічна кінетика вивчає як гомогенні, так і гетерогенні реакції. Гомогенні реакції відбуваються в однорідному середовищі (гомогенній системі) в усьому об'ємі системи. Гетерогенні реакції відбуваються в неоднорідному середовищі (гетерогенній системі) – між речовинами, які перебувають у різних фазах. Хімічна взаємодія у цьому разі відбувається на межі розподілу фаз.

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

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

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

Для *гомогенної* реакції швидкість можна записати так:

$$V = \pm \frac{dc}{d\tau} \quad (\text{миттєва швидкість реакції, тобто швидкість реакції в даний момент часу});$$

$$V = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \quad [\text{моль}/(\text{л}\cdot\text{с})] \text{ – середня швидкість,}$$

де V – швидкість реакції;

c_1 і c_2 – молярні концентрації однієї з реагуючих речовин у різні моменти часу τ_1 і τ_2 відповідно.

Для *гетерогенної* реакції, яка перебігає на межі поділу двох фаз, швидкість реакції:

$$V = \pm \frac{\Delta n}{S \cdot \Delta \tau},$$

де S – площа поверхні поділу двох фаз.

Знаки «+» і «-» вказують, за якою з речовин визначають швидкість реакції: якщо за вихідною – знак «-» (концентрація вихідних речовин під час перебігу реакції зменшується, $\Delta c < 0$, а швидкість завжди величина позитивна), якщо за кінцевою – знак «+».

Швидкість хімічної реакції залежить від природи реагуючих речовин, їхньої концентрації, температури, а також від присутності *каталізатора* (речовина, яка прискорює реакцію, а сама при цьому не змінюється), або *інгібітора* (речовина, яка сповільнює реакцію).

5.2 Фактори, що впливають на швидкість хімічної реакції

Швидкість хімічної реакції залежить від природи реагуючих речовин, їхньої концентрації, температури, а також від присутності *каталізатора* (речовина, яка прискорює реакцію, а сама при цьому не змінюється), або *інгібітора* (речовина, яка сповільнює реакцію).

Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин

Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин визначається *законом діючих мас* (закон К. М. Гульдберга і П. Вааге): *швидкість хімічної реакції за сталої температури прямо пропорційна добутку концентрацій реагуючих речовин у ступенях, що дорівнюють їхнім стехіометричним коефіцієнтам.*

Для реакції $aA + bB \rightarrow cC + dD$ закон дії мас можна записати так:

$$V = k[A]^a [B]^b,$$

де $[A]$, $[B]$ – молярні концентрації речовин А і В, моль/л;

a , b – стехіометричні коефіцієнти;

k – коефіцієнт пропорційності, що називають константою швидкості реакції.

Константа швидкості реакції (k) відповідає швидкості реакції за концентрацій реагуючих речовин, що дорівнюють 1 моль/л. Вона залежить від природи реагуючих речовин і температури.

Для гетерогенних реакцій у виразі швидкості концентрація твердих речовин не входить.

Наприклад, для реакції $C_{(тв)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$

$$V = k[O_2]$$

Залежність швидкості хімічної реакції від температури

З підвищенням температури швидкість хімічних реакцій здебільшого зростає. Згідно з *емпіричним правилом Вант-Гоффа*: *при підвищенні*

температури системи на кожні 10 градусів швидкість більшості реакцій зростає в 2–4 рази:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

де V_{t_2} и V_{t_1} – швидкості реакції відповідно при початковій t_1 і кінцевій t_2 температурах;

$\gamma = 2 \div 4$ – температурний коефіцієнт швидкості реакції.

Правило Вант-Гоффа – емпіричне правило, яке дозволяє в першому наближенні оцінити вплив температури на швидкість протікання хімічної реакції в невеликому температурному інтервалі (зазвичай від 0 °С до 100 °С). Воно має обмежену область застосування. Багато реакцій йому не підкоряються, наприклад, реакції, що відбуваються при високих температурах, дуже швидкі та дуже повільні реакції. Правилу Вант-Гоффа також не підкоряються реакції, в яких беруть участь великі молекули, наприклад білки в біологічних системах. Температурну залежність швидкості реакції більш коректно описує рівняння Арреніуса (встановлює залежність константи швидкості хімічної реакції k від температури T):

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT},$$

де A – передекспоненційний множник: $A = Z \cdot P$.

Необхідною умовою протікання реакції є зіткнення двох молекул:

Z – фактор зіткнень (співударень), пропорційний ймовірності зіткнення двох частинок в одиниці об'єму за одиницю часу;

P – стеричний (просторовий) фактор, пропорційний ймовірності того, що в момент зіткнення частинки будуть мати оптимальну для протікання реакції взаємну просторову орієнтацію;

E_a – енергія активації – мінімальна надлишкова енергія, порівняно із середньою енергією молекул, що необхідна для протікання процесу. Вона необхідна для ослаблення хімічних зв'язків у молекулах вихідних речовин і для подолання відштовхування між електронами при зближенні молекул реагентів. Чим більша енергія активації, тим менша швидкість реакції. Молекули, енергія яких більша чи рівна E_a , називають активними. З підвищенням температури розподіл молекул за швидкостями змінюється так, що частка активних молекул зростає, а значить зростає і швидкість реакції.

Залежність швидкості хімічної реакції від тиску

Тиск впливає на швидкість тільки тих реакцій, які перебігають в газовій фазі. Збільшення тиску призводить до збільшення концентрації, а отже, і швидкості реакції.

Залежність швидкості хімічної реакції від каталізаторів

Каталізатори – це речовини, що не витрачаються в результаті реакції, але збільшують її швидкість.

Каталізатори кількісно і якісно не змінюються в ході реакції, але можуть змінюватись фізично. Вони зменшують енергію активації, тим самим змінюють механізм реакції (вона протікає по-іншому, енергетично більш вигідним шляхом). На стан рівноваги каталізатори не впливають, оскільки в однаковій мірі прискорюють як пряму, так і зворотну реакції.

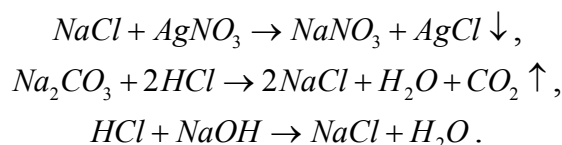
Речовини, що сповільнюють хімічні реакції, називаються *інгібіторами* (*inhibere* – гальмувати) або *стабілізаторами*. Речовини, які знижують або повністю знищують активність каталізатора, називаються каталітичними отрутами, а речовини, що підвищують активність каталізатора – *прототорами*.

Біологічні каталізатори називаються *ферментами*.

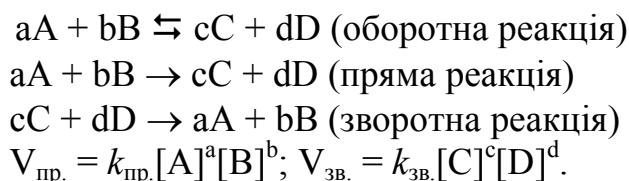
Розрізняють гомогенний і гетерогенний каталіз. Якщо каталізатор перебуває в одній фазі із реагуючими речовинами, то *каталіз* називається *гомогенним* (лат. *homos* – однаковий), а якщо в різних – *гетерогенним* (лат. *heteros* – інший).

5.3 Хімічна рівновага. Принцип Ле Шательє

Хімічні реакції бувають необоротні й оборотні. Необоротні реакції відбуваються до кінця (продукти, що утворюються, виводяться зі сфери реакції – випадають у вигляді осаду, виділяються у вигляді газу, утворюються малодисоціюючі сполуки, наприклад вода):



Оборотні реакції відбуваються не до кінця, при цьому жодна з реагуючих речовин не витрачається повністю. Оборотні реакції можуть відбуватися як у прямому (зліва направо), так і в зворотному (справа наліво) напрямках і закінчуються встановленням **хімічної рівноваги** – такого стану системи реагуючих речовин, за якого швидкості прямої та зворотної реакцій стають однакові.



Кількісною характеристикою хімічної рівноваги є її константа. Для оборотної реакції

$$\begin{aligned} aA + bB &\rightleftharpoons cC + dD \\ V_{\text{пр.}} &= k_{\text{пр.}}[A]^a[B]^b, \\ V_{\text{зв.}} &= k_{\text{зв.}}[C]^c[D]^d, \\ V_{\text{пр.}} &= V_{\text{зв.}}, \text{ тому} \\ K &= \frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{зв.}}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}, \end{aligned}$$

де K – константа хімічної рівноваги;

$[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – рівноважні концентрації (концентрації, що встановлюються в стані хімічної рівноваги) компонентів.

Для гетерогенних реакцій до виразу константи рівноваги входять концентрації тільки тих речовин, які перебувають у газовій або рідкій фазі. Константа хімічної рівноваги визначає глибину перебігу процесу на момент досягнення стану рівноваги.

Стан хімічної рівноваги можна змістити в той або інший бік зміною зовнішніх умов: температури, тиску, концентрації речовин, що беруть участь у реакції. Ці зміни визначаються принципом динамічної рівноваги – принципом Ле Шательє: *зовнішня дія на рівноважну систему зміщує рівновагу в напрямі ослаблення ефекту цієї дії*. Із принципу Ле Шательє випливає:

1. При збільшенні концентрації однієї з реагуючих речовин рівновага зміщується у бік витрачання цієї речовини, а при зменшенні концентрації – у бік її утворення;

2. Зміна тиску зміщує рівновагу тільки в газових системах. Зі збільшенням тиску рівновага зміщується у бік зменшення об'єму (кількості) газоподібних речовин, із зменшенням тиску – у бік збільшення об'єму (кількості) газоподібних речовин. Якщо реакція проходить без зміни числа молекул газоподібних речовин, то тиск не впливає на стан рівноваги;

3. Під час підвищення температури рівновага зміщується у бік перебігу ендотермічної реакції, під час зниження температури – у бік екзотермічної реакції.

ТЕМА 6 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В РОЗЧИНАХ

6.1 Розчини. Загальні уявлення

Розчини – гомогенні (однородні), термодинамічно стійкі системи змінного складу, які складаються з двох або більшого числа компонентів.

Компоненти розчину

розчинник

розчинена речовина

Залежно від агрегатного стану розчиненої речовини і розчинника (дисперсійного середовища) розчини бувають газоподібні, тверді та рідкі.

Газоподібні розчини – це суміші газів.

Гомогенні *тверді розчини* можуть утворювати солі, метали або оксиди.

Рідкі розчини утворюються при розчиненні газоподібних, рідких або твердих речовин в рідкому дисперсійному середовищі (розчиннику). Цей тип розчинів, які належать до рідких однофазних систем, є найважливішими, оскільки більшість біологічних, геологічних і хімічних процесів відбувається за участю рідких розчинів.

Розчини поділяють на *насичені, ненасичені і пересичені*.

Насичений розчин – це розчин, в якому розчинена речовина за даних умов (температура, тиск) досягла максимальної концентрації і більше не розчиняється. Осад даної речовини знаходиться в рівноважному стані з речовиною в розчині. Швидкість розчинення речовини дорівнює швидкості його кристалізації.

Ненасичений розчин – це розчин з меншою концентрацією розчиненої речовини, ніж в насиченому розчині.

Пересичений розчин містить більше розчиненої речовини, ніж насичений при даній температурі розчин. Це система термодинамічно нестійка. Пересичений розчин не може співіснувати із своєю твердою фазою. Якщо внести до пересиченого гомогенного розчину кристал розчиненої речовини, то починається процес кристалізації речовини.

Мірою розчинності речовини за певних умов є концентрація її насиченого розчину. Розчинність різних речовин у воді різна. Вона залежить від полярності молекул, присутності інших речовин, температури, тиску (для газів). Якщо у 100 г води розчиняється більш ніж 10 г речовини, то вважають, що речовина *добре розчинна*, якщо менш ніж 1 г – *малорозчинна*, а якщо менш ніж 0,01 г – речовина *практично нерозчинна*.

6.2 Способи вираження концентрації розчиненої речовини в розчині

Концентрація розчиненої речовини (не розчину!) – це величина, що вимірюється кількістю або масою розчиненої речовини, яка міститься у певній масі чи об'ємі розчину або розчинника.

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

Існують різні способи чисельного вираження складу розчинів.

Масова частка речовини в розчині – $\omega(X)$ – це відношення маси розчиненої речовини $m(X)$, що міститься в розчині, до загальної маси цього розчину $m_{p-ну}$

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{p-ну}} \text{ або } \omega(X) = \frac{m(X)}{m_{p-ну}} \cdot 100\%.$$

Одиниця вимірювання відносна. Допускається виражати масову частку речовини у частках одиниці або відсотках. $\omega(X)$, яка виражена у відсотках називається також відсотковою (процентною) концентрацією і дорівнює масі речовини ($г$), що міститься у 100 г розчину. Наприклад, $\omega(NaCl) = 5\%$ означає, що в 100 г розчину міститься 5 г речовини $NaCl$ і 95 г води.

Молярна концентрація речовини X у розчині – $c(X)$ – кількість моль речовини, що міститься в 1 л (або $дм^3$) розчину; виражається у моль/л, моль/ $дм^3$; дорівнює відношенню кількості речовини $n(X)$, що міститься в розчині, до об'єму цього розчину ($V_{p-ну}$):

$$c(X) = \frac{n(X)}{V_{p-ну}} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{p-ну}} \text{ (моль/л)}.$$

Розчин, в одному літрі якого міститься один моль розчиненої речовини, називається одномолярним і позначається як 1М. Розчин з молярною концентрацією речовини 0,1 моль/л називається децимолярним і позначається як 0,1М. Наприклад: 1 М $NaOH$ – одномолярний розчин натрій гідроксиду; 0,1 М $NaOH$ – децимолярний розчин натрій гідроксиду; 0,01 М $NaOH$ – сантимольярний розчин натрій гідроксиду.

Для позначення молярної концентрації речовини іноді використовують квадратні дужки, в яких записується формула відповідної речовини. Наприклад: $[CH_3COOH] = 0,01$ моль/л; $[CO_2] = 0,1$ моль/л.

Молярна концентрація еквівалента або нормальна концентрація речовини X у розчині – $c(\frac{1}{z} \cdot X)$.

У хімії широко користуються поняттям еквівалента та фактора еквівалентності.

Еквівалентом називають реальну або умовну частку речовини X, яка може приєднувати, вивільнювати або бути будь-яким іншим чином еквівалентна одному йону Гідрогену в даній кислотно-основній реакції або одному електрону в окисно-відновній реакції.

Під умовною часткою розуміють як реально існуючі частинки (молекули, йони, електрони), так і долі таких частинок (наприклад, $1/2$ йону) або їх групи. Кількість речовини еквівалента є *моль*.

Фактор еквівалентності $f_{екв.}(X)$ – це число, яке позначає, яка доля реальної частки речовини X еквівалентна одному йону Гідрогену в даній кислотно-основній реакції або одному електрону в окисно-відновній реакції. Фактор еквівалентності розраховують на основі стехіометрії даної реакції.

$f_{екв.}(X) = 1/z$, де z – основність кислоти або кислотність основи даної кислотно-основної реакції, або кількість електронів, що беруть участь у даній

окислювально-відновній реакції. Молярна маса еквівалента речовини X ($M(\frac{1}{z} \cdot X)$) вимірюється добутком фактора еквівалентності на молярну масу речовини X:

$$M(\frac{1}{z} \cdot X) = f_{\text{екв}}(X) \cdot M(X) = \frac{1}{z} \cdot M(X).$$

Одиниці вимірювання молярної маси еквівалента – г/моль.

Молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація) – $c(\frac{1}{z} \cdot X)$ – кількість моль еквівалентів речовини, що міститься в 1 л (або дм^3) розчину, виражається у моль/л, моль/ дм^3 ; дорівнює відношенню кількості моль еквівалентів $n(\frac{1}{z} \cdot X)$ у розчині до об'єму цього розчину ($V_{\text{р-ну}}$):

$$c(\frac{1}{z} \cdot X) = \frac{n(\frac{1}{z} \cdot X)}{V_{\text{р-ну}}} \text{ (моль/л)}.$$

Молярна концентрація і молярна концентрація еквівалента пов'язані співвідношенням:

$$c(\frac{1}{z} \cdot X) = z \cdot c(X).$$

Молярну концентрацію еквівалента виражають у моль/л і позначають літерою «н». Основна перевага цих (0,1 н; 0,01 н і т. д.) розчинів полягає в тому, що розчини однакової концентрації реагують між собою в однакових об'ємних співвідношеннях. Так, для нейтралізації 1 л 1 н розчину хлоридної кислоти потрібно точно 1 л 1 н розчину натрій гідроксиду, оскільки кожен із цих розчинів містить по одному еквіваленту речовини в 1 л.

Зрозуміло, що чим більш концентрований розчин ми маємо, тим у меншому об'ємі його местиметься така саме кількість розчиненої речовини, як і в певному об'ємі більш розбавленого розчину. Отже, між об'ємом розчину і його молярною концентрацією еквівалента існує обернено пропорційна залежність:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{c_2}{c_1} \text{ або } c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2.$$

За цією залежністю можна не тільки обчислювати об'єми розчинів, які необхідні для проведення реакції, а й за об'ємами розчинів, що беруть участь у реакції, знаходити їхні концентрації.

Моляльність розчиненої речовини в розчині – $b(X/Y)$ – кількість моль речовини X, що міститься в 1 кг (1000 г) розчинника Y; дорівнює відношенню кількості речовини $n(X)$ (моль), що міститься у розчині, до маси розчинника $m(Y)$ (кг) цього розчину.

Форма запису:

$$b(X/Y) = \frac{n(X)}{m(Y)} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m(Y)} \text{ (моль/кг), або}$$
$$b(X/Y) = \frac{n(X) \cdot 1000}{m(Y)} = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)} \text{ (моль/1000 г)}.$$

Наприклад, молярність HCl у водному розчині записується так:

$$b(\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{HCl})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} \text{ (моль/кг)}.$$

Титр розчину $T(X)$ – концентрація розчину, яка показує кількість розчиненої речовини у г, що міститься у 1 мл розчину:

$$T(X) = \frac{m(X)}{V_{\text{р-ну}}} \text{ (г/мл)}.$$

Мольна (молярна) частка речовини (N) – концентрація, яка виражена відношенням числа молей речовини до загальної кількості молей всіх речовин, що є в розчині:

$$N_A = \frac{n_A}{\sum n_i},$$

де N_A – мольна частка речовини А в розчині;

n_A – кількість моль речовини А, що міститься в розчині;

$\sum n_i$ – сума кількості речовини всіх компонентів розчину.

6.3 Розчини електролітів. Теорія електролітичної дисоціації

Відомо, що розчини чи розплави одних речовин проводять електричний струм, інші за таких самих умов струм не проводять. Це зумовлено природою розчиненої речовини і розчинника.

Електролітами називають речовини, розчини або розплави яких проводять електричний струм. Провідниками електричного струму в розчинах є позитивно заряджені (катіони) і негативно заряджені (аніони) частинки – йони, що утворюються внаслідок дисоціації молекул відповідного електроліту.

Неелектролітами називають речовини, розчини або розплави яких не проводять електричний струм.

Електролітична дисоціація – процес розпаду молекул електроліту на йони під впливом полярних молекул розчинника.

С. Арреніус вперше запропонував гіпотезу, відповідно до якої в розчині молекули електролітів розпадаються на йони.

На підставі цієї гіпотези була створена *теорія електролітичної дисоціації*, сучасний зміст якої можна звести до трьох положень:

1. *Електроліти під час розчинення у воді розпадаються (дисоціюють) на йони – позитивні і негативні.*

Йони перебувають у стійкіших електронних станах, ніж атоми. Вони можуть складатися з одного атома – прості йони (Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}) або з кількох атомів – складні йони (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}).

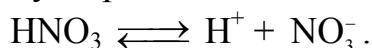
Сама назва «йон» – у перекладі з грецької означає «мандрівний». У розчині йони хаотично переміщуються («мандрують») у різних напрямках.

2. *Під дією електричного струму йони набувають напрямленого руху: позитивно заряджені йони переміщуються до катода, негативно заряджені – до анода.. Тому перші називаються катіонами, а другі – аніонами.*

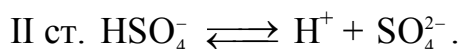
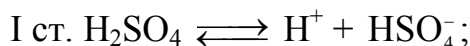
3. *Дисоціація – оборотний процес: паралельно з розщепленням молекул на йони (дисоціація) відбувається процес сполучення йонів (асоціація).*

З точки зору теорії електролітичної дисоціації:

– **кислоти** – це електроліти, які у процесі дисоціації у водному розчині **як катіон** утворюють тільки йони Гідрогену. Наприклад:

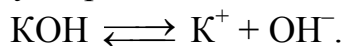


Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто:

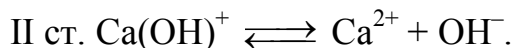
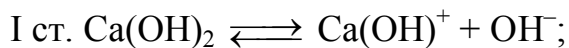


За першим ступенем дисоціація відбувається більш повно.

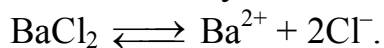
Основи – це електроліти, що у процесі дисоціації у водному розчині **як аніон** утворюють тільки гідроксид-йони OH^- . Наприклад:



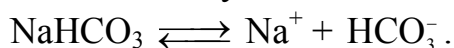
Багатоосновні основи дисоціюють ступінчасто:



Середні солі дисоціюють з утворенням катіонів металу та аніонів кислотного залишку:

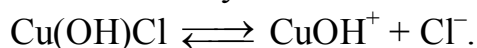


При дисоціації **кислих солей** утворюється катіон металу та аніон кислого кислотного залишку:



Подальша дисоціація йону HCO_3^- ($\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$) відбувається надзвичайно мало. Тому при написанні йонних рівнянь ми цей процес не фіксуємо.

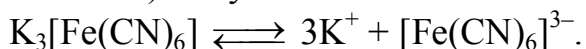
Основні солі при дисоціації утворюють гідроксокатіон металу та аніон кислотного залишку:



Подвійні солі при дисоціації утворюють прості йони:



Комплексні солі дисоціюють з утворенням простого і складного (комплексного) йону:



6.4 Рівновага в розчинах слабких електролітів.

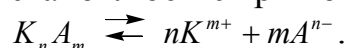
Ступінь і константа дисоціації

Кількісно здатність електроліту дисоціювати на йони оцінюється за допомогою **ступеня дисоціації α** , який дорівнює відношенню числа молекул, що розпалися на йони, до загального числа молекул розчиненої речовини. Інакше кажучи, α – доля молекул електроліту, що розпалися на йони. Його значення подається в частках одиниці або у відсотках і змінюється від 0 до 1 (0 – 100 %).

За величиною ступеня дисоціації електроліти поділять на *сильні* і *слабкі*. Сильними є електроліти, ступінь дисоціації яких у 0,1 н водному розчині перевищує 30 %, слабкими – ступінь дисоціації яких у 0,1 н водному розчині менший за 3 %.

До *сильних електролітів* належать *кислоти*: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HClO_4 , HMnO_4 ; гідроксиди лужних і лужно-земельних металів; розчинні солі. Ступінь дисоціації сильних електролітів практично не залежить від концентрації розчину. До *слабких електролітів* належать більшість органічних кислот, а також спирти.

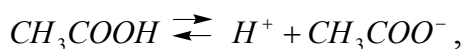
Більш точною характеристикою дисоціації електроліту є *константа дисоціації*. Відомо, що процес дисоціації є оборотним, тому при розчиненні слабого електроліту в розчині встановлюється рівновага



Кількісно електролітичну дисоціацію як рівноважний оборотний процес можна охарактеризувати константою рівноваги, яку називають константою дисоціації (йонізації), що визначається законом діючих мас:

$$K_d = \frac{[K^{m+}]^n [A^{n-}]^m}{[K_n A_m]}.$$

Так, для процесу дисоціації такого слабого електроліту, як ацетатна кислота:



константа дисоціації матиме такий вигляд:

$$K_d = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}.$$

Зрозуміло, що чим більша величина константи дисоціації, тим більш дисоційованою буде дана сполука.

Якщо вихідна концентрація CH_3COOH становить c (моль/л), а ступінь дисоціації α , то концентрація катіонів і аніонів, що утворилися під час дисоціації $[H^+] = [CH_3COO^-] = c\alpha$ (моль/л), а концентрація недисоційованих молекул дорівнює $(c - \alpha c)$ моль/л. Тоді рівняння константи дисоціації для ацетатної кислоти набуває вигляду:

$$K_d = \frac{(c \cdot \alpha)^2}{c - c\alpha} = \frac{c^2 \cdot \alpha^2}{c(1 - \alpha)} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Це рівняння є математичним виразом закону розбавлення Оствальда:

$$K_d = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Для більшості слабких електролітів $\alpha \ll 1$, тому рівняння можна спростити:

$$K_d \approx c \cdot \alpha^2, \text{ звідки } \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}}.$$

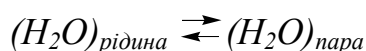
Це рівняння виражає залежність ступеня дисоціації слабого електроліту від концентрації: *із збільшенням концентрації речовини ступінь її дисоціації зменшується*. Крім концентрації, на ступінь дисоціації впливають температура (підвищення температури призводить до збільшення ступеня дисоціації) та присутність однойменних йонів.

6.5 Колігативні властивості розчинів неелектролітів

Деякі властивості розбавлених розчинів неелектролітів не залежать від хімічної природи розчиненої речовини, а визначаються тільки загальним числом частинок. Подібні властивості обумовлені лише колективним впливом частинок, тому їх називають *колігативними* (колективними) – від латинського «colligatus» – збирати. До числа колігативних властивостей розчинів відносять: зниження тиску пари над розчином, підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчинів в порівнянні з чистим розчинником, осмотичний тиск у розчині.

6.5.1 Тиск пари над розчином

Унаслідок випаровування над рідиною утворюється пара. Одночасно з ендотермічним процесом випаровування відбувається зворотний екзотермічний процес конденсації. За певних умов між цими процесами встановлюється рівновага:



Рівноважний стан системи рідина-пара за певної температури характеризується тиском насиченої пари. Під час розчинення в рідині будь-якої нелеткої речовини тиск насиченої пари над цією рідиною знижується. Це можна пояснити тим, що концентрація розчинника в разі утворення розчину зменшується (мольна частка розчинника $N_1 < 1$) внаслідок чого рівновага системи рідина-пара порушується. Згідно з принципом Ле Шательє, починається процес, спрямований на зменшення зовнішнього впливу, тобто відбувається процес конденсації, а це й призводить до зниження тиску пари. Отже, тиск пари розчинника над розчином (P) менший, ніж над чистим розчинником (P_0). Різницю між цими величинами $\Delta P = P_0 - P$ називають зниженням тиску пари над розчином. Відношення $\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\Delta P}{P_0}$ називають відносним зниженням тиску пари над розчином.

Для розбавлених розчинів

$$P = P_0 \cdot N_1,$$

де P_0 – тиск пари над чистим розчинником;

P – тиск пари розчинника над розчином;

N_1 – мольна частка розчинника.

Оскільки $N_1 + N_2 = 1$, то $P = P_0(1 - N_2) = P_0 - P_0 N_2$; $\frac{P_0 - P}{P_0} = N_2$,

де N_2 – мольна частка речовини.

Перший закон Рауля: *відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини :*

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = N_2 \quad \text{або} \quad \frac{\Delta P}{P_0} = N_2,$$

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m_2 / M_2}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2}$$

6.5.2 Температури кипіння і замерзання розчинів

У прямій залежності від тиску насиченої пари розчинника над розчином нелеткої речовини знаходяться температури кипіння і замерзання розчинів. При будь-якому зовнішньому тиску $P_{\text{зовн}}$ температура кипіння розчину $t_{\text{кип}}$, який містить нелеткі розчинені речовини, вища за температуру кипіння розчинника $t_{\text{кип}}^0$, тому температура кипіння водного розчину буде вище 100°C . Різниця між температурами кипіння розчину і розчинника ($\Delta t_{\text{кип}}$) називається *підвищенням температури кипіння розчину:*

$$\Delta t_{\text{кип}} = t_{\text{кип}} - t_{\text{кип}}^0.$$

Температура замерзання розчину $t_{\text{зам}}$ завжди є нижчою, ніж температура замерзання розчинника $t_{\text{зам}}^0$. Наприклад, вода замерзає при 0°C , а водні розчини – при більш низькій температурі. Різниця між температурами

замерзання розчинника і розчину ($\Delta t_{зам.}$) називається *зниженням температури замерзання розчину*:

$$\Delta t_{зам} = t_{зам}^0 - t_{зам}.$$

Другий закон Рауля: *зниження температури замерзання і підвищення температури кипіння розчинів неелектролітів в порівнянні з такими для чистого розчинника пропорційні молярності розчиненої речовини:*

$$\Delta t_{кип} = E \cdot b = E \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)};$$

$$\Delta t_{зам} = K \cdot b = K \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)},$$

де b – молярність нелеткої речовини;

$m(X)$ – маса розчиненої речовини, г;

$m(Y)$ – маса розчинника, г;

$M(X)$ – молярна маса розчиненої речовини, г/моль;

E і K – відповідно ебуліоскопічна і кріоскопічна константи, які не залежать від природи розчиненої речовини, $^{\circ}\text{C}/\text{моль}$.

Коефіцієнти K і E є характеристиками даного розчинника і показують зниження температури замерзання або підвищення температури кипіння, яке виникає при розчиненні 1 моль речовини в 1 кг цього розчинника. Тобто, фізичний смисл цих констант полягає в тому, що E (K) – це підвищення (зниження) температури кипіння (замерзання) одномолярного розчину. Для води $E = 0,52$; $K = 1,86$.

Закону Рауля підпорядковуються тільки *ідеальні розчини*. Розчини, які не підпорядковуються закону Рауля, називаються *реальними*.

Ебуліоскопія – метод дослідження властивостей розчинів, що ґрунтується на визначенні температури їх кипіння.

Кріоскопія – це метод дослідження властивостей розчинів, що ґрунтується на визначенні температури їх замерзання.

6.5.3 Осмос. Осмотичний тиск у розчині

Явище осмосу пов'язано з властивостями так званих напівпроникних перегородок. Напівпроникні перегородки мають здатність пропускати тільки молекули розчинника і затримувати частинки розчиненої речовини. Напівпроникними перегородками можуть бути плівки рослинного і тваринного походження, штучні полімерні плівки.

Явище проникнення молекул розчинника в розчин крізь напівпроникну перегородку називається *осмосом*. Можна сказати, що осмос – це одnobічна дифузія. Тиск, який слід прикласти до розчину, щоб осмос припинився, називається *осмотичним тиском*.

Як показав Вант-Гофф, осмотичний тиск розчину чисельно дорівнює тиску, який чинила би розчинена речовина, якби вона при тій же самій температурі знаходилася в газоподібному стані і займала об'єм, що дорівнює

об'єму розчину. Це і є закон осмотичного тиску. Вант-Гофф звернув увагу на те, що осмотичний тиск розбавлених розчинів підкоряється законам ідеальних газів. Звідки він зробив висновок, що осмотичний тиск можна розрахувати за рівнянням Менделєєва-Клапейрона.

Закон Вант-Гоффа: осмотичний тиск не залежить від природи компонентів розчину і збільшується пропорційно молярній концентрації розчиненої речовини і температурі:

$$P_{осм} = \frac{n}{V} RT = C(X)RT \text{ (кПа)},$$

де n – кількість речовини, моль;

V – об'єм розчину, л;

$C(X)$ – молярна концентрація, моль/л;

R – універсальна газова стала ($8,314 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$);

T – абсолютна температура, К.

6.6 Колігативні властивості розчинів електrolітів

Вант-Гофф встановив, що експериментальні значення величин Δp , $P_{осм}$, $\Delta t_{кип}$, $\Delta t_{зам}$ для розчинів електrolітів (кислот, основ і солей) більші за теоретично розраховані за відповідними законами Рауля і Вант-Гоффа. Для оцінки міри відхилення Вант-Гофф запропонував ввести *поправочний*, або *ізотонічний коефіцієнт* i який показує, у скільки разів експериментальні значення величин $\Delta t'_{зам}$, $\Delta t'_{кип}$, $p'_{осм}$, $\Delta p'$ більші відповідних теоретично розрахованих $\Delta t_{зам}$, $\Delta t_{кип}$, $p_{осм}$, Δp :

$$i = \frac{\Delta t'_{зам}}{\Delta t_{зам}} = \frac{\Delta t'_{кип}}{\Delta t_{кип}} = \frac{p'_{осм}}{p_{осм}} = \frac{\Delta p'}{\Delta p}.$$

Експериментально встановлено, що ізотонічний коефіцієнт i для розчинів кислот, основ і солей, як правило, більше одиниці і його значення залежить від природи речовини і її концентрації в розчині.

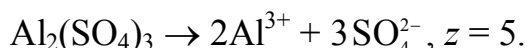
Ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа розраховують за формулою:

$$i = 1 + \alpha(z - 1),$$

де α – ступінь дисоціації;

z – кількість йонів, на які дисоціює одна молекула електrolіту.

Наприклад:



Отже тоді для електrolітів:

1 Зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{in(X)}{in(X) + n(Y)} = \frac{im(X)/M(X)}{im(X)/M(X) + m(Y)/M(Y)},$$

2 Криоскопія: $\Delta t_{зам} = t_0 - t_3 = i \cdot K \cdot b(X) = i \cdot K \cdot \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)}$,

$$3 \text{ Ебуліоскопія: } \Delta t_{\text{кип.}} = t_{\text{кип}} - t_0 = i \cdot E \cdot b(X) = i \cdot E \cdot \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)},$$

$$4. \text{ Осмотичний тиск: } P_{\text{осм}} = i \cdot c(X) \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{розч.}}} RT.$$

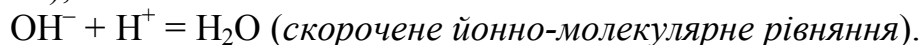
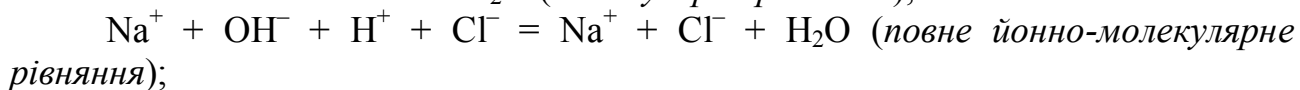
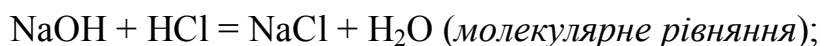
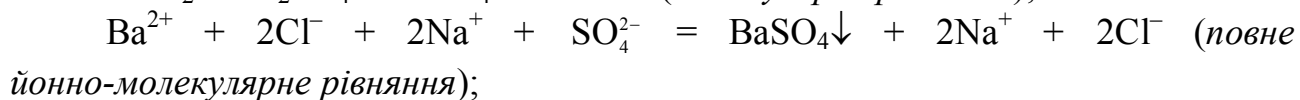
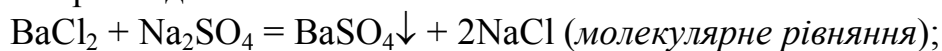
6.7 Йонно-молекулярні рівняння реакцій

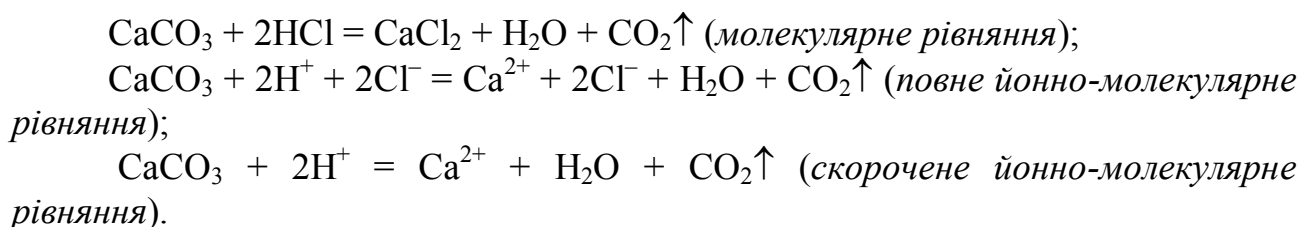
Згідно теорії електролітичної дисоціації всі реакції в водних розчинах електролітів є реакціями між йонами, тому вони називаються *йонними реакціями*, а рівняння цих реакцій – *йонними рівняннями*. Для того, щоб встановити напрям перебігу реакцій за участю електролітів в розчині, рівняння хімічних реакцій представляють в йонному (йонно-молекулярному) вигляді. В йонно-молекулярних рівняннях сильні електроліти записують у йонному вигляді, а слабкі електроліти і електроліти середньої сили, нерозчинні і газоподібні речовини – в молекулярному вигляді. При складанні таких рівнянь спочатку необхідно написати молекулярне рівняння, потім повне йонно-молекулярне і скорочене йонно-молекулярне рівняння (скоротити однакові йони в обох частинах). В йонно-молекулярному рівнянні повинен зберігатися баланс зарядів. За скороченими йонно-молекулярними рівняннями можна встановити, які саме йони та молекули беруть участь у реакції і напрям перебігу реакції.

Реакції, в результаті яких відбувається зв'язування йонів з утворенням слабого електроліту, осаду, газоподібної речовини протікають практично до кінця. Кожному скороченому йонно-молекулярному рівнянню може відповідати декілька молекулярних рівнянь.

При складанні молекулярного рівняння за даним скороченим йонно-молекулярним рівнянням необхідно врахувати, що кожному йону в йонно-молекулярному рівнянні повинен відповідати сильний електроліт в молекулярному рівнянні. Тому при переході від скороченого до повного йонно-молекулярного рівняння до кожного йона необхідно додати такі протилежно заряджені йони, щоб цій парі відповідав сильний електроліт.

Наприклад:





6.8 Дисоціація води. Водневий показник (рН)

Чиста вода є слабким електролітом, який в незначній мірі проводить електричний струм. Насправді, при 22 °С її ступінь електролітичної дисоціації дорівнює $1,8 \cdot 10^{-9}$, тобто дисоціює тільки одна молекула з 555 000 000 молекул води. Однією з причин такої незначної дисоціації води є те, що цей процес пригнічується дією водневих зв'язків, які типові для води. Дисоціацію води можна записати таким чином:



Для спрощення і зручності рівняння записують у такому вигляді:



Застосувавши до цієї рівноваги закон діючих мас, маємо:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]},$$

де K_d – константа електролітичної дисоціації води, яка дорівнює $1,8 \cdot 10^{-16}$.

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Оскільки ступінь дисоціації води дуже маленька величина, то практично $[\text{H}_2\text{O}] = \text{const}$ (кількість дисоційованих молекул не враховують). $[\text{H}_2\text{O}] = 1000/18 = 55,56$ (моль/л), тоді $K_d \cdot [\text{H}_2\text{O}] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$. Таким чином,

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

Добуток концентрації йонів гідрогену і гідроксид-йонів за сталої температури є сталою величиною, яку називають йонним добутком води $K_{\text{H}_2\text{O}}$.

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}.$$

При кімнатній температурі нейтральні розчини мають однакову концентрацію: $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7}$ моль/л и $K_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14}$. Таке ж саме значення $K_{\text{H}_2\text{O}}$ мають при такій же температурі і водні розчини кислот і основ.

Тому, якою б не була концентрація йонів гідрогену, концентрація гідроксид-йонів не матиме нульового значення і навпаки. Це дає можливість розрахувати концентрацію $[H^+]$ або $[OH^-]$, якщо одна з цих величин відома:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}; \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]}$$

У чистій воді $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

У кислому розчині $[H^+] > [OH^-]$ (тобто $[H^+] = 10^{-6}, 10^{-5}, \dots$ моль/л).

У лужному розчині $[H^+] < [OH^-]$ (тобто $[H^+] = 10^{-8}, 10^{-9}, \dots$ моль/л).

Проте записувати концентрацію йонів H^+ або OH^- через від'ємний ступінь не зовсім зручно. Ось чому кислотні властивості розчинів датський біохімік С. Серенсен (1909 р.) запропонував характеризувати величиною водневого показника рН, який визначають за співвідношенням:

$$pH = -\lg[H^+];$$

аналогічно концентрацію гідроксид-йонів характеризують *гідроксидним показником*:

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

$$pH + pOH = 14.$$

Відповідно у чистій воді $pH = pOH = 7$ (нейтральне середовище).

У кислому розчині $pH < 7$, а $pOH > 7$.

У лужному розчині $pH > 7$, а $pOH < 7$.

Розчини, значення рН яких знаходяться в інтервалі від 0 до 3, належать до сильноокислих; при $pH = 4 \dots 6$ – слабокисле середовище. Слаболужні розчини мають $pH = 8 \dots 10$, а сильно лужні – $pH = 11 \dots 14$.

Розчини, в яких $[H^+] > 1$ моль/л мають негативні значення рН. Так, якщо $[H^+] = 2$ моль/л, то $pH = -0,3$.

При $[H^+] < 10^{-14}$ моль/л $pH > 14$. Так, якщо $[H^+] = 0,5 \cdot 10^{-14}$, то $pH = 14,3$.

У разі розчинів сильних електролітів замість концентрації користуються активністю. Тому при необхідності більш точних розрахунків в таких розчинах слід визначати не рН, а $pa(H^+)$:

$$pa(H^+) = -\lg a(H^+) = pH - \lg \gamma(H^+).$$

Виміряти рН можна потенціометричним методом.

ТЕМА 7 ОКИСНО-ВІДНОВНІ ПРОЦЕСИ. ОСНОВИ ЕЛЕКТРОХІМІЇ

7.1 Окисно-відновні реакції

Окисно-відновні реакції – це реакції, що супроводжуються зміною ступенів окиснення атомів реагуючих речовин.

7.1.1 Ступінь окиснення елементів

Окисно-відновні реакції – це реакції, що супроводжуються зміною ступенів окиснення атомів реагуючих речовин.

Ступінь окиснення – це умовний заряд атома у сполуці, обчислений з припущення, що сполука складається з йонів і спільні електронні пари повністю зміщені до більш електронегативного атома.

Форма позначення ступеня окиснення і заряду

Слід розрізняти позначення ступені окиснення і заряду йона.

Ступінь окиснення позначають арабською цифрою над атомом із знаком (+) або (-), який ставлять перед цифрою, наприклад: $\overset{+1}{\text{H}}, \overset{-2}{\text{O}}$.

Заряд йона позначається праворуч від символу, знак (+) або (-) ставлять після цифри, наприклад, $\text{Ca}^{2+}, \text{Al}^{3+}$.

Ступінь окиснення може бути позитивною, негативною, дорівнювати нулю, або навіть приймати дробові значення, наприклад: $\overset{0}{\text{H}_2}, \overset{+1}{\text{H}}\overset{-2}{\text{O}}, \overset{+1}{\text{K}}\overset{-1/2}{\text{O}_2}$.

Правила визначення ступеню окиснення

1. Ступінь окиснення атомів у простих речовинах дорівнює нулю: $\overset{0}{\text{H}_2}, \overset{0}{\text{Cl}_2}, \overset{0}{\text{Na}}$.

2. Ступінь окиснення металів у всіх сполуках *завжди позитивна*. Деякі метали мають постійну ступінь окиснення і ніколи її не змінюють, наприклад:

– *метали першої групи, основної підгрупи* – лужні метали (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr) в усіх сполуках завжди мають ступінь окиснення +1;

– *метали другої групи, основної підгрупи* – лужноземельні метали (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra) завжди мають ступінь окиснення +2.

3. Гідроген в більшості сполук має ступінь окиснення +1.

Виняток: гідриди металів, в яких Гідроген має ступінь окиснення (-1): $\overset{+1}{\text{Na}}\overset{-1}{\text{H}}, \overset{+2}{\text{Ca}}\overset{-1}{\text{H}_2}$.

4. Оксиген, як правило, має ступінь окиснення (-2).

Виняток: перекис гідрогену $\overset{+1}{\text{H}}\overset{-1}{\text{O}_2}$ і пероксиди лужних і лужноземельних металів. $\overset{+2}{\text{Ba}}\overset{-1}{\text{O}_2}, \overset{+1}{\text{Na}}\overset{-1}{\text{O}_2}$, в яких Оксиген має ступінь окиснення (-1).

5. *Алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх атомів в молекулі завжди дорівнює нулю, а в складному йоні - заряду йона.*

Виділяють вищу, нижчу і проміжну ступені окиснення.

Вища ступінь окиснення атома елемента завжди максимально позитивна і збігається з номером групи, в якій знаходиться елемент в періодичній системі елементів. Це відповідає стану атома, коли він віддає всі свої валентні електрони. Наприклад, Сульфур знаходиться в 6 групі, отже на останньому рівні міститься 6 валентних електронів, і отже його вища ступінь окиснення +6.

Нижча ступінь окиснення атома елемента завжди негативна. Вона розраховується як різниця між номером групи (N) та цифрою вісім (N-8). Це відповідає стану атома, коли він приймає таку кількість електронів, щоб утворилася завершена 8-електронна структура. Наприклад, нижча ступінь окиснення Сульфуру

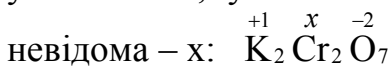
$$(6 - 8 = -2).$$

Враховуючи вище зазначені правила, можна розрахувати ступінь окиснення будь-якого елемента в його сполуках.

Приклад 1. Розрахуємо ступінь окиснення хрому в сполуці $K_2Cr_2O_7$.

1. Спочатку запишемо відомі ступені окиснення:

у калію +1, у кисню -2 над атомами елементів. Ступінь окиснення хрому невідома – x:



2. Так як алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх елементів (з урахуванням числа атомів) завжди дорівнює нулю, то умова електронейтральності можна записати за допомогою рівняння:

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

$$+2 + 2x - 14 = 0; 2x = 12; x = 6$$

Таким чином, ступінь окиснення хрому дорівнює +6 ($K_2^{+1}Cr_2^{+6}O_7^{-2}$).

7.1.2 Загальні поняття про окисно-відновні реакції

Окисно-відновні реакції – це єдність двох протилежних процесів – окиснення і відновлення.

Окиснення (англ. Oxidation) – це процес віддачі електронів атомом, молекулою або йоном. Атоми, молекули або йони, що віддають електрони, називаються **відновниками**, самі ж вони окиснюються.

Наприклад: *відновник* $Zn^0 - 2e^- \rightarrow Zn^{+2}$, процес окиснення.
У процесі окиснення ступінь окиснення елемента зростає.

Відновлення (англ. Reduction) – це процес приєднання електронів атомом, молекулою або йоном. Атоми, молекули або йони, що приєднують електрони, називаються **окисниками**, самі ж вони відновлюються.

Наприклад: *окисник* $S^0 + 2e^- \rightarrow S^{-2}$, процес відновлення.

В процесі відновлення ступінь окиснення елемента зменшується

Найважливіші відновники і окисники

– **відновники**: прості речовини – метали; сполуки, до складу яких входять атоми елементів у нижчому ступені окиснення (наприклад, HCl, HBr, HI, H₂S, амоніак NH₃);

– **окисники**: сполуки, до складу яких входять атоми елементів у вищому ступені окиснення ($\overset{+7}{\text{KMnO}}_4$, $\overset{+6}{\text{K}}_2\overset{+6}{\text{Cr}}_2\overset{-2}{\text{O}}_7$, $\overset{+5}{\text{HNO}}_3$, $\overset{+7}{\text{HClO}}_4$); неметали (галогени) (Cl₂, Br₂, I₂), кисень O₂.

Атоми елементів в *проміжному ступені* окиснення можуть виявляти як окисні так і відновні властивості.

7.1.3 Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

При складанні рівнянь ОВР дуже часто користуються двома методами – методом електронного балансу та методом електронно-іонного балансу (метод напівреакцій).

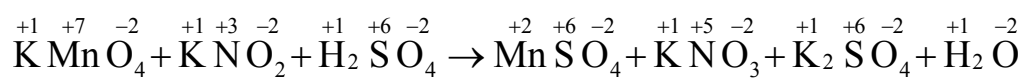
Метод електронного балансу базується на порівнянні ступенів окиснення атомів у складі реагентів та продуктів реакції. *При цьому обов'язково слід пам'ятати, що кількість електронів, прийнятих окисником повинна дорівнювати кількості електронів, відданих відновником.* Для складання хімічного рівняння слід знати формули реагентів і продуктів реакції.

Алгоритм складання реакцій методом електронного балансу розглянемо на прикладі конкретної реакції:

1) записуємо схему хімічної реакції, наприклад:

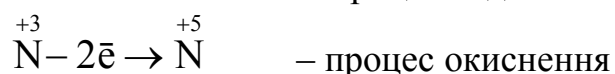
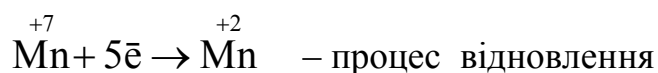


2) визначаємо ступінь окиснення кожного атома; знаходимо ті атоми, що її змінюють:

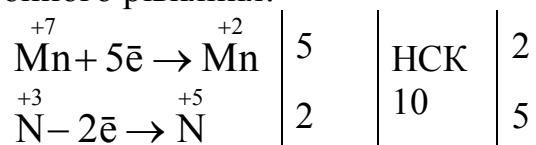


Ступінь окиснення змінюють Манган і Нітроген. В ході реакції відбуваються такі перетворення: $\overset{+7}{\text{Mn}} \rightarrow \overset{+2}{\text{Mn}}$; $\overset{+3}{\text{N}} \rightarrow \overset{+5}{\text{N}}$.

3) складаємо схему електронного балансу для кожної пари, для цього визначаємо, скільки електронів віддають або приєднують відповідні атоми:



4) урівнюємо число електронів, що віддає відновник з числом електронів, що приєднує окисник, для цього знаходимо *найменше спільне кратне (НСК)*: у нашому випадку це 10 і записуємо відповідні множники до кожного електронного рівняння:



Для першого рівняння таким множником буде 2, для другого – 5. Отримані множники будуть базовими коефіцієнтами в рівнянні реакції.

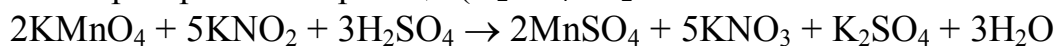
5) переносимо коефіцієнти в схему реакції:

перед формулами речовин, які містять $\overset{+7}{\text{Mn}}$ і $\overset{+2}{\text{Mn}}$, виставляємо коефіцієнт 2;

перед формулами речовин, які містять $\overset{+3}{\text{N}}$ і $\overset{+5}{\text{N}}$ – коефіцієнт 5.



6) урівнюємо числа атомів тих елементів, що не змінюють свої ступені окиснення при протіканні реакції (H_2SO_4 і H_2O):



7) проводимо остаточну перевірку матеріального балансу. Правильність значень усіх підібраних коефіцієнтів перевіряють за балансом атомів Гідрогену і Оксигену в лівій і в правій частинах рівняння: атомів Гідрогену по 6, атомів Оксигену – по 30 в обох частинах рівняння. Після перевірки знак може бути замінений на знак рівності:

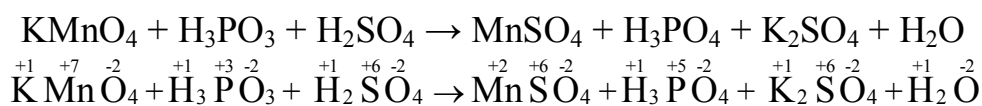


Метод напівреакцій ґрунтується на складанні йонних рівнянь для процесів окиснення і відновлення з подальшим їх підсумуванням відповідно до загального рівняння, оскільки в розчинах електролітів реакції перебігають не між окремими елементами, а між йонами.

Правила складання окисно-відновних реакцій йонно-електронним методом (методом напівреакцій)

1. Розраховують ступені окиснення елементів.

Наприклад, для реакції:



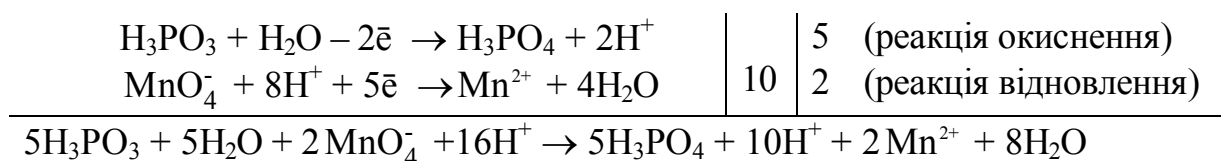
2. Записують реакцію у вигляді йонного рівняння і з'ясовують, елементи яких частинок (йонів або молекул) змінили ступінь окиснення.



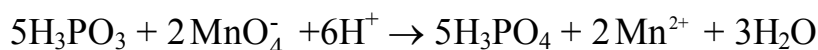
У цьому випадку змінили ступені окиснення: **P**, який входить до складу молекул H_3PO_3 та H_3PO_4 , а також **Mn**, який входить до складу йонів MnO_4^- та Mn^{2+} .

3. Записують рівняння напівреакцій, для яких розраховують кількість електронів, які віддає відновник і приймає окисник.

4. Зрівнюють кількості приєднаних і відданих електронів введенням множників, виходячи з найменшого загального кратного для коефіцієнтів у процесах окиснення й відновлення. А також зрівнюють кількість атомів елементів у напівреакції. **Слід пам'ятати**, що в окисно-відновних реакціях велику роль відіграє характер середовища (кисле, лужне, нейтральне). У **кислому середовищі** надлишок Оксигену в йоні забирається йонами H^+ , недолік компенсується H_2O ; у **лужному і нейтральному середовищах** надлишок Оксигену в йоні забирається H_2O , недолік компенсується OH^- йонами.



Скорочуємо подібні члени рівняння і одержуємо:



5. Записують рівняння в молекулярному вигляді, при цьому переносять знайдені коефіцієнти та проводять перевірку:



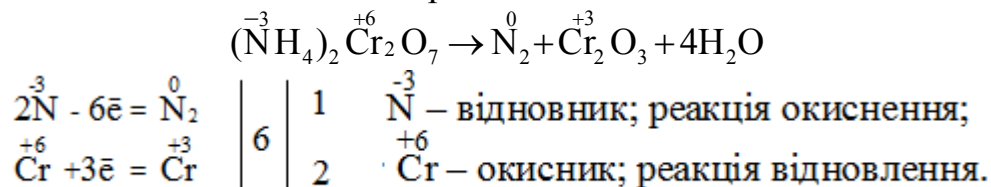
7.1.4 Класифікація окисно-відновних реакцій

Головним критерієм класифікації окисно-відновних реакцій є місце знаходження окисника і відновника серед реагентів. За цією ознакою виділяють 2 групи окисно-відновних реакцій:

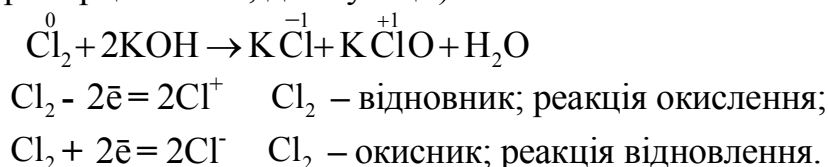
1. **Міжмолекулярні ОВР**– окисник і відновник входять до складу різних молекул реагентів (приклад – розглянута вище реакція перманганату калію з нітритом калію).

2. **Внутрішньомолекулярні ОВР**– окисник і відновник – різні атоми, які входять до складу однієї молекули реагента:

а) окисником і відновником є різні атоми:



б) окисником і відновником є одна і та ж речовина, частина якої відновлюється, а частина – окиснюється (реакції самоокиснення-самовідновлення (диспропорціювання, дисмутації))



7.2 Загальні властивості металів

7.2.1 Порівняльна характеристика металів головних і побічних підгруп

Атоми металів, як правило, мають у зовнішньому електронному шарі 1–3 електрони. Потенціал йонізації металів має низьке значення, тому атоми металів легше віддають свої електрони, ніж приєднують їх, і перетворюються на позитивно заряджені йони.

Це означає, що ті елементи, атоми яких мають s^2p^6 -конфігурацію електронів передостаннього енергетичного рівня і містять 1–2 електрони на останньому рівні, виявляють вищу металічну активність. У підгрупах активність таких металів зростає зі збільшенням протонного числа їхніх атомів.

Так найактивнішими є метали головної підгрупи I групи. Особливо Fr. Активними металами є також елементи головної підгрупи II групи, і серед них найактивніший метал – радій.

Атоми металів побічних підгруп мають, як правило, у зовнішньому електронному шарі 1–2 електрони, а в передостанньому – більше восьми. Значення потенціалів йонізації атомів цих металів вищі, а їх активність із збільшенням протонного числа зменшується. Так, найактивнішим металом побічної підгрупи I групи є мідь, найменш активним – золото.

В атомах перехідних металів електрони заповнюють внутрішні енергетичні рівні, тому утримуються ядром сильніше, ніж електрони, розміщені на останньому енергетичному рівні. Цим і пояснюється той факт, що радіуси атомів елементів побічних підгруп менші, ніж передбачалися за аналогією з атомами металів головних підгруп за нормального заповнення електронних шарів. Тому й виникає різка зміна активностей металів головних і побічних підгруп.

Із відомих на сьогодні 118 елементів більше 80 відсотків є металами. Слово «метали» походить від грецького *metallon* – шахта, копалина. Однак з часом наповнення терміна змінилося і тепер в нього вкладають інший зміст. *Металами називаються речовини, які за звичайних умов виявляють особливі характерні властивості: високу електропровідність, теплопровідність, від'ємний температурний коефіцієнт електричної провідності, властивість добре відбивати світлові хвилі, пластичність.*

Метали в твердому стані – кристалічні речовини з металічним типом зв'язку. У перехідних металах зв'язок між атомами частково є ковалентним. У природі метали існують переважно у вигляді сполук – оксидів, сульфідів, сульфатів, хлоридів, карбонатів, фосфатів і нітратів.

У вільному стані в земній корі трапляються лише мідь, ртуть, срібло, золото, платина.

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 набуває 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 приготувати дуже тонку фольгу і тягнути тонкі нитки. Характерні фізичні властивості металів пояснюються особливостями їх внутрішньої структури: наявністю «електронного газу» – валентних електронів, делокалізованих по всьому простору кристалічної ґратки, що утворена позитивними йонами металу.

Таким чином, валентні електрони, які здійснюють хімічний зв'язок, належать не конкретним атомам, а всьому кристалу. Зв'язок, утворений подібним чином називають металевим.

7.2.2 Класифікація металів

Історично склався *геохімічний* поділ металів: *чорні* (залізо Fe, марганець Mn, хром Cr); *кольорові* – решта металів.

Насправді існує багато класифікацій металів – залежно від характерної ознаки, яка розглядається. При цьому один і той самий метал може одночасно належати до різних класифікаційних груп. З точки зору хімії найважливішою є класифікація на підставі електронної будови атомів.

За електронною конфігурацією валентних орбіталей метали поділяються на електронні родини:

– *s-метали* – лужні та лужноземельні метали, а також магній Mg і берилій Be;

– *p-метали* – алюміній Al, галій Ga, індій In, талій Tl (головна підгрупа III групи), германій Ge, олово Sn, свинець Pb (головна підгрупа IV групи), бісмут Bi (головна підгрупа V групи), полоній Po (головна підгрупа VI групи);

– *d-метали* – елементи побічних підгруп I-VIII груп періодичної системи;

– *f-метали* – лантаніди і актиноїди.

Перші дві групи (s – і p-метали) іноді називають *простими* металами, а дві останні (d– і f-метали) – *перехідними*, оскільки вони виконують функцію неначе сполучної ланки між s– і p-металами і виявляють вторинну періодичність у змінюванні потенціалів йонізації, атомних радіусів, фізичних і хімічних властивостей.

За природним походженням (тобто за сумісним знаходженням в одних і тих мінералах, горних породах чи рудних копалинах) метали поділяють на такі групи:

– *лужні* (літій Li, натрій Na, калій K, рубідій Rb, цезій Cs, францій Fr);

– *лужноземельні* (кальцій Ca, стронцій Sr, барій Ba, радій Ra);

– *родина заліза* – залізо Fe, кобальт Co, нікель Ni;

– *платинові* – рутеній Ru, осмій Os, паладій Pd, родій Rh, іридій Ir, платина Pt;

– *лантаноїди* – 14 металів, що стоять у періодичній системі елементів після лантану $_{57}\text{La}$ – від церію $_{58}\text{Ce}$ до лютецію $_{71}\text{Lu}$;

– *актиноїди* – 14 металів після актинію $_{89}\text{Ac}$, починаючи від торію $_{90}\text{Th}$, і, закінчуючи лоуренсієм $_{103}\text{Lr}$;

– *рідкоземельні* – скандій Sc, ітрій Y, лантан La і лантаноїди.

За характерними ознаками з урахуванням механічних, фізичних, хімічних та інших особливостей метали поділяються на численні групи:

– *важкі*, густина яких перевищує 5 г/см^3 , наприклад: мідь Cu, цинк Zn, свинець Pb, ртуть Hg, *найважчим металом є осмій* ($22,6 \text{ г/см}^3$);

– *легкі*, що мають густину менше 5 г/см^3 , наприклад: калій K, натрій Na, магній Mg, алюміній Al, *найлегший метал – літій* ($0,53 \text{ г/см}^3$);

– *легкоплавкі*, температури плавлення яких не перевищують $1500 \text{ }^\circ\text{C}$; до легкоплавких металів належать францій, цезій, галій, калій, натрій, олово, *найлегкоплавкіший метал – ртуть Hg* ($T_{\text{плавл}} = -38,9 \text{ }^\circ\text{C}$);

– *тугоплавкі*, температури плавлення яких вище $1500 \text{ }^\circ\text{C}$: залізо, молібден, осмій, *найтугоплавкіший метал – вольфрам W* ($T_{\text{плавл}} = 3420 \text{ }^\circ\text{C}$);

– *рідкі*, вміст яких у земній корі надто низький, наприклад: літій Li, рубідій Rb, цезій Cs, молібден Mo, вольфрам W, берилій Be, цирконій Zr, гафній Hf, ванадій V, ніобій Nb, тантал Ta;

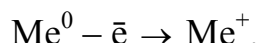
– *розсіяні* – метали, що не утворюють самостійних мінералів, а знаходяться у родовищах інших металів як домішки, до них належать галій Ga, талій Tl, рубідій Rb;

– *благородні*, які виявляють підвищену хімічну стійкість відносно окиснювальних і агресивних реагентів; благородними металами є золото Au, срібло Ag, платина Pt, паладій Pd, родій Rh, іридій Ir, рутеній Ru, осмій Os;

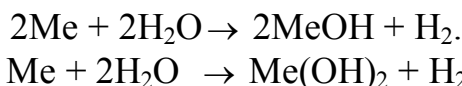
– *радіоактивні* – це метали, усі ізотопи яких мають радіоактивні властивості: технецій $_{43}\text{Tc}$, прометій $_{61}\text{Pm}$, полоній $_{84}\text{Po}$ і всі метали з більшими, ніж у полонія атомними номерами.

7.2.3 Хімічні властивості металів

З хімічної точки зору металами називаються прості речовини, атоми яких на зовнішній оболонці містять невелику кількість електронів (1–3), мають великі ефективні радіуси, низькі значення потенціалів йонізації та високі відновлювальні властивості. Вони легко втрачають валентні електрони, перетворюючись на позитивно заряджені йони – катйони:

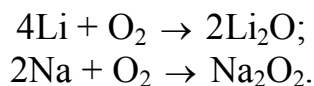


Відношення до води. Лужні й лужноземельні метали взаємодіють з водою. Внаслідок реакції виділяється водень і утворюються сильні основи – луги:

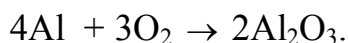


Взаємодія з елементарними окисниками. Завдяки великій відновній активності лужні метали взаємодіють з більшістю елементів, утворюючи бінарні сполуки, в яких неметали виявляють негативні ступені окиснення, найчастіше – мінімальні. Відносно до лужних металів всі елементи з високими електронегативностями є окисниками, в тому числі й водень.

З киснем тільки літій окиснюється до *оксиду*, решта лужних металів дає *перокси*

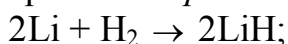


Метали, які розміщені в ряду активності від магнію до водню, також взаємодіють з киснем повітря при звичайній температурі, але на їх поверхні утворюється оксидна захисна плівка, яка захищає метал від подальшої взаємодії:

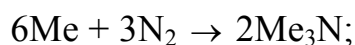


Ртуть і мідь вступають у взаємодію з киснем повітря тільки при нагріванні, а срібло, золото і платинові метали з киснем не реагують.

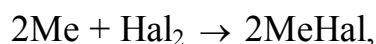
– з **воднем** лужні метали утворюють *гідриди*



– з **азотом** – *нітриди*;

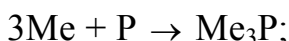


– з **галогенами** – *галіди*

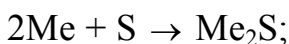


де Hal – F, Cl, Br, I;

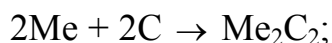
– з **фосфором** – *фосфіди*



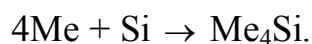
– з **сіркою** та її аналогами (Se, Te) у розплавленому стані чи при нагріванні – *халькогеніди*



– з **графітом** – *карбіди*



– з **кремнієм** – *силіциди*



Відношення до кислот. Взаємодія металів з кислотами визначається положенням металів в ряду електрохімічних потенціалів і самою кислотою.

За характером дії на метали кислоти умовно поділяють на дві групи:

а) кислоти «окисної дії» (HNO_3 ; H_2SO_4 (конц), H_2SeO_4);

б) кислоти «неокисної дії» (HGal ; H_2SO_4 (розв); H_3PO_4 і інші).

У кислотах «неокисної дії» окиснювальну функцію в реакціях з металами виконує йон H^+ згідно з рівнянням:



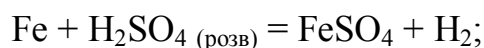
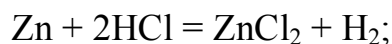
Продуктами реакції будуть відповідна сіль металу і водень. Реакція можлива, якщо:

а) електродний потенціал металу менший від потенціалу відновлення водню;

б) продуктом реакції є розчинна сіль, яка не утворює захисної плівки на поверхні металу.

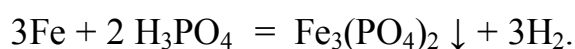
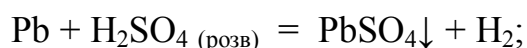
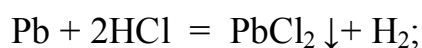
За стандартних умов з такими кислотами можуть взаємодіяти всі метали, що знаходяться у ряді активності до Гідрогену.

Наприклад:

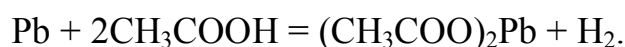


$\text{Cu} + \text{HCl} \rightarrow$ реакція не відбувається.

Якщо утворена сіль є нерозчинною і утворює на поверхні металу щільну плівку – осад, то настає пасивація металу і його розчинення припиняється. Цим явищем пояснюється стійкість свинцевих виробів до дії HCl і H_2SO_4 (розв) залізних – до дії H_3PO_4 тощо:



Саме тому свинець використовується як кислотостійкий матеріал там, де можлива дія розведених хлоридної чи сульфатної кислот. Залізні деталі перед фарбуванням обробляють фосфатною кислотою (фосфатування) для створення на поверхні захисної плівки. Однак відносна стійкість свинцю до дії розведених хлоридної і сульфатної кислот не є запорукою стійкості його до дії інших кислот. Наприклад, він порівняно легко руйнується такою слабкою кислотою, як оцтова, оскільки утворений ацетат свинцю – розчинна сіль:



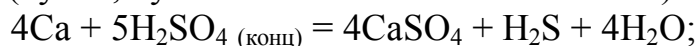
Отже, в першому наближенні з кислотами «неокисної дії» можуть реагувати метали, що стоять в ряді активності до Гідрогену ($\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 < 0$), і солі яких не утворюють захисної плівки на поверхні металу. Незважаючи на те, що

теоретично метал може вступати у взаємодію з будь-яким окисником, якщо $\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 < 0$, є ряд реакцій, які насправді не відбуваються. До таких реакцій належать, в першу чергу, реакції взаємодії лужних і лужноземельних металів з розведеними розчинами кислот і солей. Лужні і лужноземельні метали взаємодіють з водою, концентрація якої у розчині є значно вищою, ніж кислоти чи солі. Тому ймовірнішим є у цьому випадку взаємодія металу з водою, ніж витиснення водню з кислоти чи менш активного металу з його солі.

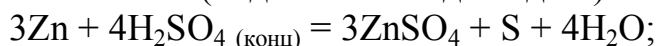
До кислот «окисної дії» належать ті кислоти, в яких окиснювальна функція кислототворного елемента переважає над окисною функцією іонів H^+ . До «окиснювальних» кислот належать нітратна (HNO_3) будь-якої концентрації, сульфатна (H_2SO_4) концентрована, селенатна (H_2SeO_4), хроматна (H_2CrO_4), перманганатна (HMnO_4), перхлоратна (HClO_4) і ряд інших. Найпоширенішими у використанні є нітратна і сульфатна кислоти. Як приклади, розглянемо взаємодію металів саме з цими кислотами.

При взаємодії металів з концентрованою сульфатною кислотою відновлюється не Гідроген кислоти, а Сульфур до H_2S , S або SO_2 , залежно від активності металу:

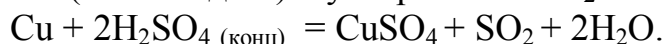
– активні метали (лужні, лужно-земельні метали та магній) – виділяється H_2S :



– метали середньої активності (від алюмінію до водню) – виділяється S :



– малоактивні метали (після водню) – утворюється SO_2 :

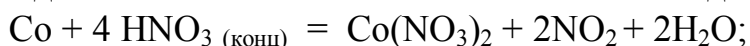


Азотна кислота незалежно від концентрації взаємодіє з металами з утворенням різних продуктів відновлення HNO_3 . Водень не виділяється! Склад продуктів залежить від концентрації HNO_3 і активності металу:

– при взаємодії HNO_3 (конц) з активними металами N^{+5} відновлюється до N_2O :

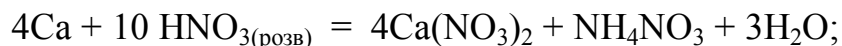


– при взаємодії з малоактивними важкими металами – до NO_2 :



за звичайних умов такі метали, як Cr , Al , Fe , Au , Pt та деякі інші з концентрованою азотною кислотою не реагують;

– при взаємодії HNO_3 (розв) з активними металами N^{+5} відновлюється до N^{-3} (NH_4NO_3):



– при взаємодії з малоактивними важкими металами – до NO :



Відношення до солей. Взаємодія металів з солями визначається положенням металів в ряду електрохімічних потенціалів. Лужні метали, які розміщуються на самому початку ряду напруг, належать до найбільш активних відновників, тому при внесенні їх у водні розчини солей малоактивних металів вступають у взаємодію не з самою сіллю, а з водою, що міститься у розчині.

7.3 Окисно-відновні електродні потенціали. Рівняння Нернста

Розрізняють дві основні групи провідників електричного струму:

провідники першого роду, електрична провідність яких обумовлена електронами (метали та їх сплави) і *провідники другого роду*, які мають йонну провідність (водні розчини солей, кислот, лугів).

Якщо занурити металеву пластинку (електрод) у розчин солі цього металу, катіони металу, які знаходяться в поверхневому шарі електрода, гідратуються полярними молекулами води і переходять у розчин. В результаті поверхня металу набуває надлишкового негативного заряду. Виникає електростатичне притягування між катіонами металу, які перейшли в розчин, і поверхнею металеві пластинки. У системі встановлюється динамічна рівновага: розчинення йонів металу не припиняється, а протікає з тією самою швидкістю, як і зворотний процес – виділення катіонів із розчину. На межі метал – розчин утворюється *подвійний електричний шар*, а граничну різницю потенціалів називають *електродним потенціалом металу*. Таким чином, електродний потенціал металу – це різниця електростатичних потенціалів на межі між металом та розчином електроліту.

Метал, занурений у розчин солі цього металу називають *електродом*, а різку зміну потенціалу на межі розподілу між металом і розчином називають *електродним потенціалом*.

Абсолютні значення потенціалів визначити неможливо, тому визначають їх відносні значення, порівнюючи з потенціалом стандартного електрода. Стандартним обрано водневий електрод, потенціал якого прийнято вважати рівним нулю. *Стандартний водневий електрод* являє собою платинову пластину, яка покрита пористою платиною і занурена в розчин сульфатної кислоти з активною концентрацією йонів Гідрогену $a(H^+) = 1$ моль/л. Через розчин за стандартних умов ($p(H_2) = 1.013 \cdot 10^5$ Па = 1 атм, $t = 25$ °С) пропускається водень.

Окисно-відновним електродним потенціалом, або редокс-потенціалом системи, називають різницю потенціалів між електродом, зануреним у дану хімічну систему, і стандартним водневим електродом.

Стандартний електродний потенціал (φ^0) – це значення потенціалу, яке визначено відносно *нормального водневого електрода* за *стандартних умов* ($t = 25$ °С, $p = 1.013 \cdot 10^5$ Па, $c(Me^{z+}) = 1$ моль/л).

Розміщуючи метали в порядку збільшення їх стандартних електродних потенціалів, одержимо так званий *ряд напруг (ряд електрохімічних потенціалів)*.

	Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Ni	Sn	Pb
$\varphi^0, В$	-3.04	-2.92	-2.87	-2.71	-2.36	-1.66	-1.18	-0.76	-0.74	-0.44	-0.40	-0.25	-0.14	-0.13

	H₂	Cu	Ag	Hg	Au
$\varphi^0, В$	0	0.34	0.80	0.85	1.50

Із ряду напруг впливає:

– чим менша алгебраїчна величина електродного потенціалу металу (чим ближче знаходиться метал до початку ряду), тим вища відновлююча здатність атомів металу і нижча окиснювальна здатність його йонів;

– метали, які розміщені в ряду електрохімічних потенціалів до Гідрогену, здатні витіснити його з кислот-неокисників;

– кожен метал має властивість витіснити всі наступні метали з водних розчинів їх солей (окрім лужних і лужно-земельних металів);

– водень із води здатні витіснити тільки ті метали, стандартний потенціал яких значно нижчий ніж $-0,41$ В (це метали початку ряду електрохімічних потенціалів: Li – Mg). Метали, які розміщені між магнієм і кадмієм, за нормальних умов не здатні витіснити водень із води, оскільки на поверхні цих металів є захисні оксидні плівки. Магній витісняє водень тільки з гарячої води.

Необхідно відзначити, що наведений ряд характеризує поведінку металів і їх солей тільки у водних розчинах при температурі 25^0 С і концентрації йонів металу 1 моль/л.

Значення і знак електродного потенціалу залежать від природи учасників електродного процесу, їх концентрації та температури. Кількісно ця залежність виражається **рівнянням Нернста**:

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln c(\text{Me}^{z+})$$

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg c(\text{Me}^{z+}),$$

де $\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}$ – електродний потенціал металу;

$\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^0$ – стандартний електродний потенціал;

R – газова стала, $R = 8,314$ Дж/(К·моль);

T – температура в К;

F – число Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль;

z – кількість електронів, що беруть участь в елементарному електрохімічному процесі (наприклад, $\text{Me}^{z+} + ze^- \rightarrow \text{Me}$);

$c(\text{Me}^{z+})$ – концентрація йонів металу в розчині, моль/л.

За умов $T = 298$ К ($t = 25^0$ С) і підстановці значень усіх констант,

отримуємо множник перед логарифмом $\frac{2,3RT}{F} = 0,059$. Тому маємо:

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg c(\text{Me}^{z+}),$$

або
$$\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg [\text{Me}^{z+}].$$

7.4 Гальванічні елементи

Гальванічні елементи – це хімічні джерела струму (ХДС), в яких хімічна енергія окисно-відновних реакцій, що протікають на електродах, перетворюється на електричну. У найпростішому випадку гальванічний елемент складається з двох електродів – металевих пластин, з'єднаних металевим провідником, і занурених у розчини солей відповідних металів. Щоб визначити, який електрод в гальванічному елементі відіграє роль анода, а який катода, необхідно порівняти значення електродних потенціалів відповідних електрохімічних систем.

Анодом є електрод, виготовлений з більш активного металу (стоїть лівіше в ряду напруг металів). На аноді перебігає реакція окиснення металу при цьому метал відновник розчиняється. Анод – негативний електрод, в схемах гальванічних елементів він позначається знаком мінус А (-).

Катодом є електрод, виготовлений з менш активного металу (стоїть правіше в ряді напруг металів). На катоді перебігає реакція відновлення окисника (йонів металу з прикатодного простору). Катод – позитивний електрод, він позначається знаком плюс К (+).

Металеві електроди з'єднують провідником, по якому по зовнішньому ланцюзі (від анода до катода) рухаються електрони. Розчини електролітів, в які занурені електроди, з'єднані скляною П-подібною трубкою, заповненою розчином електроліту (зазвичай хлоридом калію). Цю трубку називають *електролітичним ключем* або *сольовим містком*. Вона забезпечує йонну провідність між розчинами.

На рисунку 3 наведено приклад цинково-мідного гальванічного елемента.

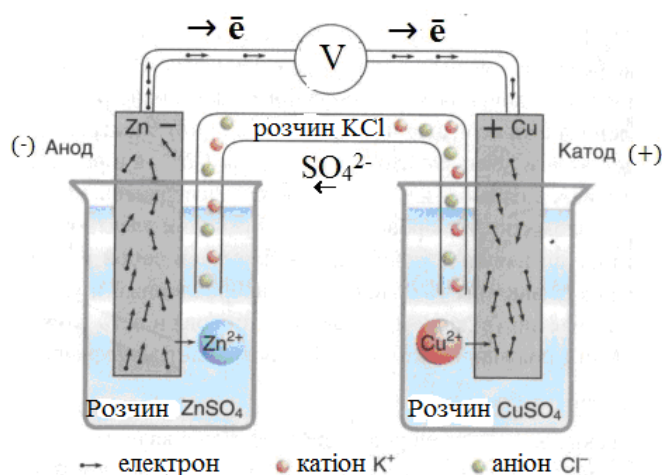


Рисунок 3 – Цинково-мідний гальванічний елемент

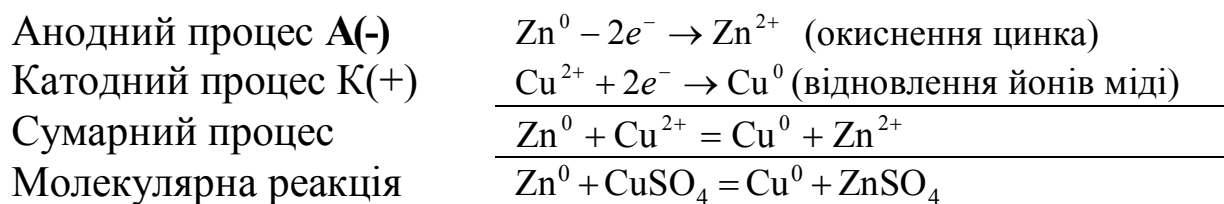
У мідно-цинковій гальванічному елементі анодом є цинк ($\varphi^0 = -0,76\text{В}$), а катодом – мідь ($\varphi^0 = +0,34\text{ В}$). Цинковий електрод занурений у розчин цинк

сульфату, а мідний – у розчин купрум (II) сульфату. Схема цього гальванічного елемента зображується за допомогою умовного запису:



де однією вертикальною рисою позначається межа поділу між електродом і розчином солі, а двома – між розчинами солей. За необхідності на таких схемах зазначаються концентрації розчинів електролітів.

Процеси, які протікають в мідно-цинковому гальванічному елементі можна відобразити такими рівняннями:



Таким чином, за рахунок протікання цієї окисно-відновної хімічної реакції в мідно-цинковому гальванічному елементі утворюється безперервний потік електронів, які рухаються по зовнішньому ланцюгу від анода до катода. В процесі роботи гальванічного елемента цинковий електрод розчиняється (маса анода зменшується), а маса катода зростає за рахунок осадження шару міді).

Ефективність роботи гальванічного елемента визначається величиною електрорушійної сили (ЕРС), яку розраховують як

$$E = \varphi_K - \varphi_A = \varphi_{Cu^{2+}/Cu} - \varphi_{Zn^{2+}/Zn}$$

Для цинково-мідного гальванічного елемента за стандартних умов стандартна ЕРС дорівнює

$$E = +0,34 - (-0,763) = +1,1 \text{ В.}$$

Гальванічний елемент буде працювати за умови, що його електрорушійна сила $E > 0$.

7.5 Корозія металів. Захист від корозії

Корозія – самочинний процес руйнування металів або сплавів на їх основі під дією окисників навколишнього середовища. Внаслідок корозії метал переходить в окиснений стан і втрачає характерні для нього механічні властивості. *Корозія – це хімічний окисно-відновний процес.*

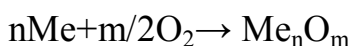
Корозійні процеси розрізняють за:

- механізмом реакцій взаємодії метала з середовищем (хімічна та електрохімічна корозія);
- характером корозійного середовища (газова, атмосферна, в розчинах електролітів, підземна, біокорозія, електрокорозія, радіаційна, корозія під дією механічних навантажень та ін.);
- типом руйнувань – корозія буває суцільною і місцевою.

При рівномірному розподілі корозійних руйнувань по всій поверхні металу корозію називають *рівномірною*, або *суцільною*. Вона не являє собою небезпеки для конструкцій і апаратів. Її наслідки можуть бути порівняно легко враховані. Якщо ж значна частина поверхні металу вільна від корозії й остання зосереджена на окремих ділянках, то її називають *місцевою*. Вона набагато небезпечніше, хоча втрати металу можуть бути і невеликими. Її небезпека полягає в тому, що, знижуючи міцність окремих ділянок, вона різко зменшує надійність конструкцій, споруд, апаратів. *Корозійне розтріскування* виникає при одночасному впливі на метал агресивного середовища і механічних напруг. У металі з'являються тріщини транскристалітного характеру, які часто призводять до повного руйнування виробів.

Типи корозії

Хімічна корозія – це процес самочинного руйнування металів у атмосфері окиснювальних газів за умов високих температур чи у середовищі рідких неелектролітів. Найчастіше це окиснення металів сухими газами – окисниками (O₂, Cl₂, SO₂, NO₂ тощо), тому таку корозію ще називають *газовою*. Типовим процесом хімічної корозії є окиснення металів в атмосфері кисню:



Найбільш небезпечна газова корозія відбувається за температури вище 600 °С.

До хімічної корозії відносять також корозію в розчинах неелектролітів (нафтопродукти, бензол тощо). Цей вид корозії протікає в основному рівномірно по всій поверхні металу. У зв'язку з цим, хімічна корозія менш небезпечна, ніж електрохімічна. Характерними ознаками хімічній корозії є безпосередня передача електронів від атомів металів окиснику корозійного середовища і *відсутність у системі електричного струму*.

Електрохімічна корозія – це процес руйнування металів, який виникає при їх контакті з розчинами електролітів з виникненням електричного струму. До електрохімічної корозії відносять атмосферну, контактну корозію та корозію в вологому ґрунті.

Атмосферна корозія – окиснення металів киснем, розчиненим у водяній плівці, яка утворюється внаслідок конденсації води на поверхні металу. Згідно з теорією електрохімічної корозії найлегше руйнуються метали за наявності електролітів та інертних домішок (карбіди, метали з вищими значеннями стандартних потенціалів). У цих випадках створюються умови для виникнення гальванічного елемента.

Чинниками, що впливають на інтенсивність корозії є:

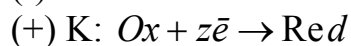
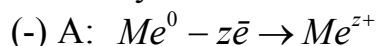
- кліматичні параметри;
- забрудненість повітря, особливо кислими газами;
- домішки, які містяться в металах;
- стан поверхні металу;
- нерівномірна аерація;
- наявність гальванопари, що виникає при контакті двох металів.

При протіканні електрохімічної корозії одночасно має місце перебіг наступних електродних процесів:

– *анодне* окиснення (розчинення) металу на ділянках з меншим значенням електродного потенціалу;

– *катодне* відновлення окисника із навколишнього середовища на ділянках з більшим значенням електродного потенціалу, завдяки чому самі катодні ділянки зберігають свою цілісність.

Умовно цей процес записується за допомогою двох напівреакцій:



де *Ox* – окисник, який знаходиться в розчині електроліту;

Red – відновна форма окисника.

Окислювальний (анодний) і відновний (катодний) процеси просторово розділені. У цьому випадку перехід зарядів відбувається не хаотично, а цілеспрямовано з аноду на катод. В цьому і полягає принципова відмінність між хімічною та електрохімічною корозією.

Окисниками при електрохімічній корозії найчастіше виступають O_2 і Cl_2 у вологому повітрі, йони H^+ , Fe^{3+} , NO_3^- тощо. Взагалі середовищем електрохімічної корозії може бути:

– водний розчин електроліту (кислоти, солі, луги, морська вода);

– вологий газ;

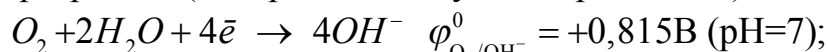
– вологий ґрунт.

Всі окисники, які сприяють перебігу катодної реакції відновлення, називаються *деполяризаторами*, а катодний процес – *деполяризація*.

Найчастіше на катодних ділянках спостерігається відновлення *кисню* (*киснева деполяризація*) і *йонів Гідрогену* (*воднева деполяризація*), потенціал реакцій відновлення яких суттєво залежать від рН середовища.

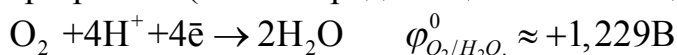
Киснева деполяризація (окисник O_2):

при $pH \geq 7$: (нейтральне чи лужне середовище)



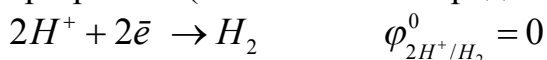
$$\varphi_{O_2/OH^-}^0 = +0,403V \text{ (pH=14).}$$

при $pH < 7$ (кисле середовище – кислотні дощі):



Воднева деполяризація (окисник – йон H^+):

при $pH < 7$ (сильно кисле середовище, без доступу кисню)



при $pH = 7$ (нейтральне середовище (без доступу кисню))



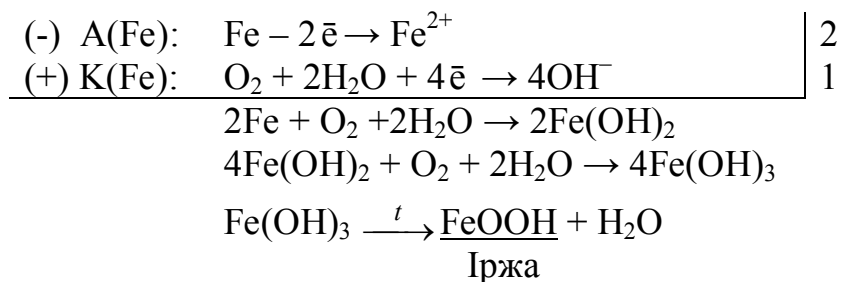
Оскільки потенціал, що відповідає електродному процесу $2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2$ в нейтральному середовищі дорівнює $-0,41V$ ($\varphi = -0,059$; $pH = -0,059 \cdot 7 = -0,41$), то йони Гідрогену, що містяться у воді або в нейтральному водному середовищі,

можуть окислювати тільки ті метали, значення потенціалів яких менші за - 0,41 В, тобто метали від початку ряду електрохімічних потенціалів до кадмію. Метали, поверхня яких вкрита захисною оксидною плівкою, не здатні окиснюватися йонами Гідрогену. Потенціал, що відповідає електродному процесу $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ дорівнює +0,40 В. Отже, розчинений у воді кисень може окислювати метали, потенціал яких менше +0,40 В.

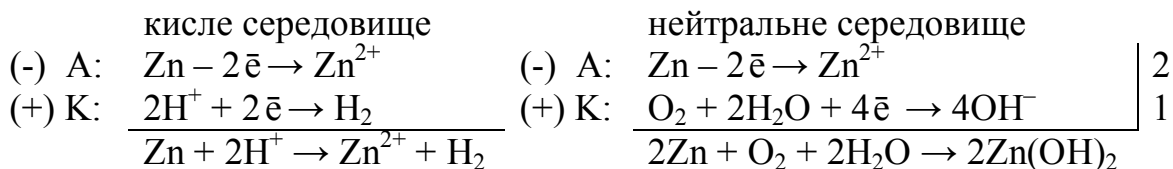
Розглянемо приклади:

1 *Електрохімічна корозія заліза у вологому повітрі:*

Анодом і катодом будуть різні ділянки заліза



2 *Електрохімічна корозія металів Fe і Zn, які контактують у кислому та нейтральному середовищі.* Оскільки цинк має менший за залізо стандартний електродний потенціал, то його поверхня буде анодом, а поверхня заліза – катодом. На аноді протікає процес окиснення активного металу – цинку, а на поверхні катоду (залізо) відбувається процес відновлення йонів Гідрогену (кисле середовище) або молекул кисню (нейтральне середовище):



Речовини, які прискорюють корозію металів, називають *активаторами корозії* (Cl^- , O_2 , H^+ , OH^-).

Електрохімічну корозію, крім інертних домішок, можуть викликати електричні струми сторонніх джерел (мандрівні струми). Мандрівний струм, потрапляючи в підземну металеву конструкцію, проходить по ній; та частина конструкції, в яку входить струм, відіграє роль катода, а протилежна частина конструкції зазнає корозії (вона – анод).

Методи захисту металів від корозії

Сучасний захист металів від корозії базується на наступних методах:

- підвищення хімічного опору конструкційних матеріалів;
- ізоляція поверхні металу від агресивного середовища;
- пониження агресивності виробничого середовища;
- зниження корозії накладанням зовнішнього струму (електрохімічний захист).

Широко застосовують такі основні вирішення захисту металевих конструкцій від корозії:

1 *Створення сплавів з антикорозійними властивостями* – один з найважливіших напрямків боротьби проти корозійних втрат. Введенням до складу сталі близько 12 % хрому добувають нержавіючу сталь, стійку проти корозії. Додатки нікелю, кобальту і міді посилюють антикорозійні властивості сталі, оскільки підвищується схильність сплавів до пасивації.

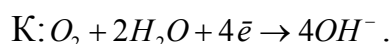
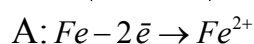
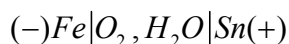
Перехід у ряді конструкцій від металевих до хімічно стійких матеріалів (пластичні високополімерні матеріали, скло, кераміка і ін.).

2 *Захисні покриття – ізоляція поверхні металів від агресивного середовища шляхом нанесення неметалічних та металічних покриттів:*

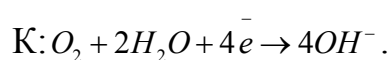
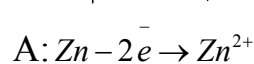
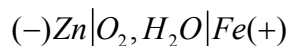
а) неметалічні покриття отримують нанесенням на поверхню різних неметалічних матеріалів – лакофарбних, каучукових, пластмасових, керамічних і ін. Найбільш поширені лакофарбові покриття, які можна розділити за призначенням (атмосферостійкі, обмежено атмосферостійкі, водостійкі, спеціальні, маслобензостійкі, хімічно стійкі, термостійкі, електроізоляційні, консервації) і по складу плівкоутворювача (бітумні, епоксидні, кремнійорганічні, поліуретанові, пентафталеві і ін.);

б) металічні покриття можуть бути анодними і катодними.

Катодним називається покриття металу захисним шаром менш активного металу, наприклад, покриття залізного виробу оловом (лудження заліза). Катодне покриття (олово) захищає залізо тільки при відсутності механічного порушення цілісності покриття. Якщо цілісність покриття порушується, анодом стає залізо і починає розчинятися, а катодом олово, на якому йде деполаризація кисню:



Анодним називається покриття металічного виробу більш активним металом, наприклад, покриття заліза шаром Zn. Дія такого покриття не припиняється навіть після порушення його цілісності:



Металеві покриття розділяються також за способом їх отримання (електролітичне осадження, хімічне осадження, гаряче і холодне нанесення, термодифузійна обробка, металізація напиленням).

Покриття, що отримуються хімічною і електрохімічною обробкою поверхні

Цими покриттями є плівки нерозчинних продуктів, що утворилися в результаті хімічної взаємодії металів із зовнішнім середовищем. Оскільки багато з них є пористими, вони застосовуються переважно як підшари під

мастила і лакофарбові покриття, збільшуючи захисну здатність покриття на металі і забезпечуючи надійне зчеплення. Методи нанесення – оксидування, фосфатування, пасивування, анодування.

3 Зміна складу агресивного середовища, застосування інгібіторів корозії.

Прикладами такої обробки можуть служити: нейтралізація або знекиснення корозійних середовищ, а також застосування різного роду інгібіторів корозії.

Інгібіторами корозії називають речовини, невеликі добавки яких до корозійного середовища сповільнюють корозію металів. Найчастіше це органічні речовини – аміни, уротропін, формалін тощо. Дія інгібіторів полягає в тому, що на поверхні метала вони утворюють адсорбційну плівку, яка ізолює метал від середовища.

4 Електрохімічні методи – протекторний та катодний захист.

Шляхом катодної або анодної поляризації від стороннього джерела струму або приєднанням до конструкції, що захищається, протекторів, потенціал металу зміщується до значень, при яких сильно сповільнюється або повністю припиняється корозія.

Суть *протекторного захисту* полягає в тому, що до об'єкта захисту провідником приєднують протектор – лист з більш активного металу (Mg, Al). В результаті утворюється гальванічна пара, в якій металева конструкція буде катодом, а повільно буде окислюватись протектор. Протектором захищають об'єкти від корозії на відстанях до 50 м.

При катодному захисті об'єкт сполучають провідником з негативним полюсом джерела постійного струму невеликої напруги, а позитивний полюс заземлюють або сполучають зі шматком металобрухту. Радіус дії катодного захисту досягає 2000 м.

ТЕМА 8 ОРГАНІЧНІ РЕЧОВИНИ

Органічна хімія – це наука про сполуки чотиривалентного Карбону, здатного утворювати між собою міцні зв'язки –C–C– у вигляді карбонових скелетів (прямих чи розгалужених ланцюгів, різноманітних циклів та об'ємних структур).

8.1 Класифікація органічних сполук

Основою сучасної класифікації органічних сполук є структурно-функціональний підхід.

Класифікація органічних сполук в залежності від будови (структури) вуглецевого ланцюга

Всі органічні сполуки поділяють на два типи: ациклічні та циклічні.

До *ациклічних (аліфатичних)* відносять сполуки з відкритим (незамкненим) ланцюгом. За будовою карбонового ланцюга молекули поділяють на аліфатичні насичені і ненасичені сполуки. Насичені містять лише

прості одинарні зв'язки атомів Карбону, а ненасичені – мають кратні (подвійні та потрійні) зв'язки атомів Карбону, наприклад:

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ – пропан (насичений вуглеводень)

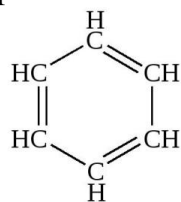
$\text{CH}_2=\text{CH—CH}_3$ – пропен (ненасичений вуглеводень)

$\text{CH}\equiv\text{C—CH}_3$ – пропін (ненасичений вуглеводень)

Циклічні сполуки містять у структурі замкнені ланцюги атомів – цикли. В залежності від природи атомів, що входять до складу циклу, їх поділяють на карбоциклічні та гетероциклічні.

Карбоциклічні сполуки містять у циклічному скелеті лише атоми Карбону. їх поділяють на аліциклічні (аліфатичні циклічні), які бувають насиченими та ненасиченими, та на ароматичні.

Ароматичні вуглеводні (арени) – циклічні сполуки, молекула яких має одне або кілька бензенових кілець. Бензенове кільце містить шість атомів Карбону й має особливий характер зв'язків між атомами Карбону:

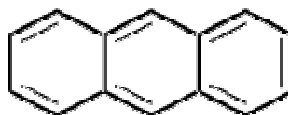


Бензен

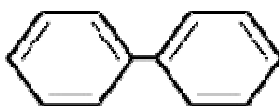
Залежно від кількості бензенових циклів розрізняють: одноядерні (моноциклічні) та багатоядерні (поліциклічні) арени:



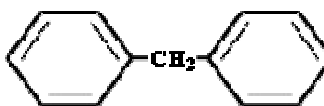
Нафталин



Антрацен

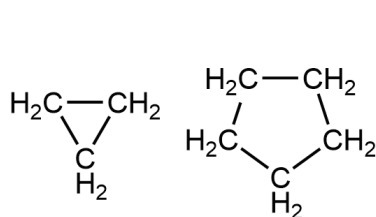


Дифеніл

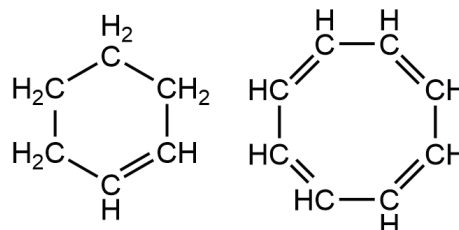


Дифенілметан

Аліциклічні сполуки – карбоциклічні сполуки, які розрізняють по кількості атомів вуглецю в циклі й по характеру зв'язків між цими атомами, для цих сполук бензольна структура не характерна:

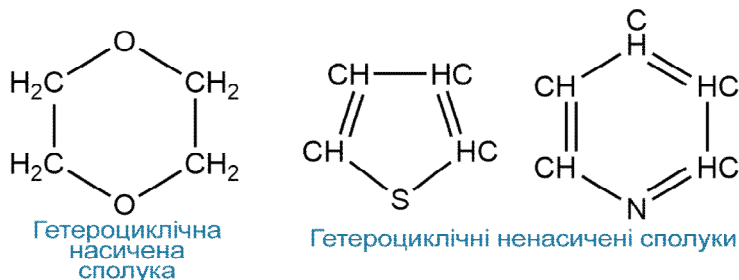


Насичені аліциклічні сполуки



Ненасичені аліциклічні сполуки

Гетероциклічні сполуки містять у циклічному скелеті атоми карбону і інших елементів (найчастіше N, O, S). Вони бувають насиченими, ненасиченими та ароматичними:



Класифікація за функціональними групами

Для кожного із наведених класів органічних сполук прийнята окрема класифікація залежно від наявності тих або інших функціональних груп, які визначають їх хімічні властивості.

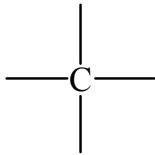
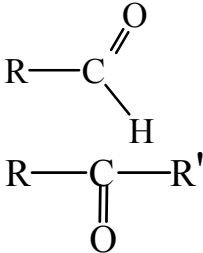
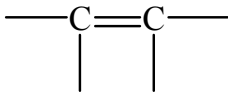
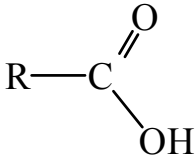
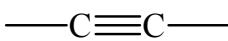
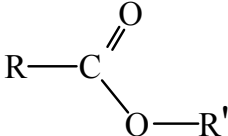
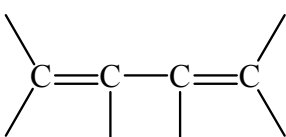
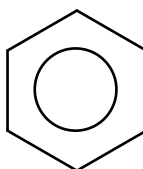
Функціональна група – структурний фрагмент молекули, який визначає її хімічні властивості. Найбільш поширені функціональні групи наведені в таблиці 8.1.

Таблиця 8.1– Класифікація органічних сполук за природою функціональної групи

Функціональні групи	Назва груп	Клас сполук
$-F, -Cl, -Br, -I$	галоген	галогенопохідні вуглеводнів
$-OH$	гідроксильна	спирти, феноли
	карбонільна	альдегіди, кетони
	карбоксильна	карбонові кислоти
$-NH_2$	аміно	аміни
$-NO_2$	нітро	нітросполуки
$-SO_3H$	сульфо	сульфо кислоти
	амідо	аміди кислот
$-C\equiv N$	нітрил	нітрили
	хлорангідридна	хлорангідриди карбонових кислот

В межах кожного з рядів органічні сполуки поділяються на класи (табл. 8.2). Сполуки, молекули яких складаються з атомів Карбону та Гідрогену, утворюють клас вуглеводнів. При заміщенні у вуглеводнях одного чи кількох атомів Гідрогену на відповідну функціональну групу утворюються інші класи функціональних органічних сполук.

Таблиця 8.2 – Класи органічних сполук

Структурний фрагмент		2	Структурний фрагмент	
1		2	3	
1	Вуглеводні: R-H	4	Етери	$R'-O-R''$
	1.1 алкани 	5	Карбонільні сполуки: 5.1 альдегіди; 5.2 кетони	
	1.2 алкени 	6	Карбонові кислоти	
	1.3 алкіни 	7	Естери	
1		2	3	
	1.4 алкадієни 	8	Аміни	$R-NH_2$
	1.5 ацени 	9	Нітросполуки	$R-NO_2$
2	Галогенпохідні R-Hal (Hal = F, Cl, Br, I)	10	Нітрили	$R-C\equiv N$
3	Спирти.Феноли R-OH, Ar-OH			

Вуглеводні з однаковими функціональними групами або структурними фрагментами утворюють гомологічні ряди.

Гомологічний ряд – це ряд органічних сполук (гомологів), які відрізняються один від одного на одну чи більше груп групи – CH_2 (*гомологічна різниця*) та характеризуються близькими хімічними властивостями й закономірними змінами фізичних властивостей (температур кипіння, плавлення, густини тощо).

8.2 Номенклатура та ізомерія органічних сполук

Номенклатура органічних сполук – це система правил складання назв органічних сполук. Основними типами сучасної номенклатури органічних сполук є: тривіальна, раціональна та міжнародна (IUPAC).

– *Тривіальна (історична) номенклатура* – перша номенклатура, яка виникла на початку розвитку органічної хімії, коли не існувало класифікації та теорії будови органічних сполук. Органічним сполукам давали випадкові назви за походженням чи способом добування (мурашина, яблучна, лимонна, щавлева кислоти, ванілін тощо), кольором або запахом (ароматичні сполуки), рідше – за хімічними властивостями (парафіни), або вони (сполуки) носили ім'я її першовідкривача (реактиви Гриньяра, Фелінга тощо). Зараз тривіальні назви не рекомендують до використання, проте для деяких класів органічних сполук (наприклад, карбонових чи амінокислот), тривіальні назви мають широкий ужиток.

–*Раціональна номенклатура.* Головний принцип раціональної номенклатури полягає в тому, що будь який член будь якого ряду розглядається як похідне від родоначалника цього ряду. Слід відзначити, що для назв складних хімічних структур раціональна номенклатура не придатна.

–*Систематична (міжнародна) номенклатура IUPAC* (IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*– *Міжнародний союз теоретичної й прикладної хімії*) є найбільш досконалим способом словесного опису структури всіх органічних сполук. За правилами цієї номенклатури органічні сполуки розглядаються як похідні нерозгалужених вуглеводнів (ациклічних чи циклічних), у молекулі яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені на інші атоми або групи атомів (замісники).

Назву органічної сполуки будують як складне слово (іменник), до складу якого входять:

- корінь назви родоначалної структури;
- суфікси, що відображають ступінь насиченості чи не насиченості родоначалної сполуки;
- префікси й суфікси, що позначають кількість і характер розташування замісників (характеристичних груп), що заміщують атоми Гідрогену (один чи декілька) у родоначалній структурі;
- локанти (цифри або літери), що вказують положення замісників.

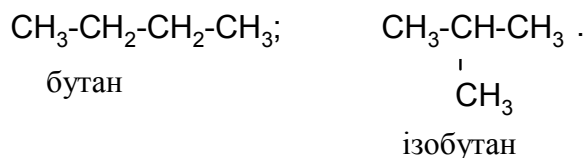
Родоначална структура – головний вуглецевий ланцюг або циклічна структура в карбо- і гетероциклах.

Ізомерія (лат. isomeria, грец. isos – однаковий + meros – частина) – явище, що полягає в існуванні сполук (ізомерів), які мають однакові молекулярні формули, але відрізняються або порядком зв'язування атомів у молекулі, або розташуванням атомів у просторі, внаслідок чого ці сполуки мають різні фізичні і хімічні властивості.

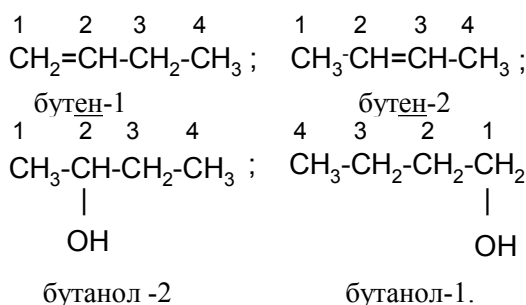
Розрізняють два основні види ізомерії – структурну (ізомерія будови) і просторову (стереоізомерія).

Структурна ізомерія проявляється в тому, що сполуки мають однакові молекулярні формули, але відрізняються будовою карбонових ланцюгів, положенням кратних зв'язків або функціональних груп. Структурна ізомерія поділяється на ізомерію ланцюга, ізомерію положення та ізомерію функціональних груп.

Ізомерія ланцюга зумовлена різною послідовністю зв'язування атомів Карбону, які утворюють вуглецевий кістяк молекули. Наприклад, бутан й ізобутан:



Ізомерія положення зумовлена різним положенням функціональних груп, замісників чи кратних зв'язків у молекулі. Наприклад:



Ізомерія функціональних груп зумовлена присутністю в ізомерах однакового складу різних за природою функціональних груп. Наприклад, для сполуки складу $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$ має місце два ізомери, які відносяться до різних класів органічних сполук спирт (а) і простий етер (б):



Просторова ізомерія – явище, яке полягає в існуванні сполук з однаковими молекулярними формулами, однаковою послідовністю сполучення атомів у молекулі, але з різним розташуванням атомів у просторі. Просторові ізомери називають також *стереоізомерами* (грец. stereos – просторовий). Просторова ізомерія поділяється на конфігураційну й конформаційну. Конфігураційна ізомерія включає оптичну та геометричну.

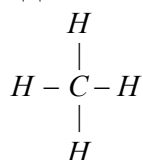
8.3 Алкани. Алкіли

Алкани – насичені вуглеводні, в молекулах яких атоми карбону з'єднані між собою ординарними σ - зв'язками, а інші зв'язки насичені воднем. Раніше насичені вуглеводні часто також називали парафінами від латинського раgum affinis – малоактивний. Загальна формула алканів C_nH_{2n+2} .

Алкани утворюють гомологічний ряд (homos – подібний, відповідний), в якому кожен наступний представник відрізняється від попереднього на один атом Карбону і два атоми Гідрогену, тобто на CH_2 -групу (метиленова група), яку називають гомологічною різницею. Кожен член гомологічного ряду називають гомологом.

Гомологічний ряд. Номенклатура. Ізомерія

Найпростішою сполукою гомологічного ряду алканів є метан CH_4 , структурна формула якого має вигляд:



Перші чотири алкани мають тривіальні (випадкові) назви. Починаючи з пентану, назви гомологів утворюються з кореня грецьких числівників, які вказують на кількість атомів Карбону в алкані, і суфікса «ан». В таблиці 8.3 наведені формули і назви 10 членів гомологічного ряду алканів

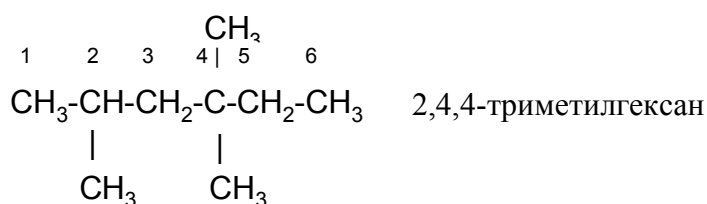
Таблиця 8.3 – Гомологічний ряд алканів

CH_4		Метан
C_2H_6	CH_3-CH_3	Етан
C_3H_8	$CH_3-CH_2-CH_3$	Пропан
C_4H_{10}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	Бутан
C_5H_{12}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	Пентан
C_6H_{14}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	Гексан
C_7H_{16}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	Гептан
C_8H_{18}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	Октан
C_9H_{20}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	Нонан
$C_{10}H_{22}$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	Декан

Всі наведені вище вуглеводні мають лінійний (нерозгалужений) ланцюг з атомів Карбону, в якому кожен із атомів Карбону зв'язаний безпосередньо не більш, ніж з двома атомами Карбону. Такі алкани називають нормальними, або скорочено n-алканами. Існують алкани, в яких один або декілька атомів Карбону зв'язані з трьома або чотирма сусідніми атомами Карбону, тобто мають розгалуження. Такі алкани називають ізоалканами.

Поняття про природу атомів Карбону

Атоми Карбону в органічних речовинах розрізняються за характером свого з'єднання з іншими атомами Карбону. Атом Карбону, зв'язаний тільки з одним атомом Карбону, називається *первинним*, із двома – *вторинним*, із трьома – *третинним* і, нарешті, із чотирма – *четвертинним*. Наприклад, у вуглеводні, що наведений нижче, первинними є 1 і 6 атоми Карбону, а також атоми Карбону в радикалах CH_3 , що знаходяться при другому і четвертому атомах Карбону; вторинними є 3 і 5 атоми Карбону; третинним – 2 атом Карбону, а четвертинним – 4 атом Карбону:



Алкіли (алкільні залишки або замісники, радикали)

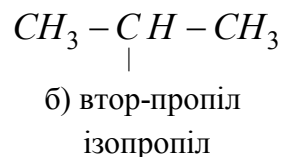
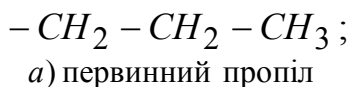
Номенклатурна комісія IUPAC вилучила з ужитку термін *радикал*, коли йдеться про структурні одиниці органічних сполук, що не мають радикальної природи, замінивши його на *залишок*, або *замісник*. *Замісник* – це атом або група атомів, яка є відгалуженням від лінійного або замкнутого карбонового ланцюга молекули. *Замісники* часто позначають літерою *R*. Якщо замісник складається з атомів Карбону й Гідрогену, то його називають *вуглеводневим залишком*. Слід зауважити, що така рекомендація значно ускладнює викладання подальшого матеріалу з огляду на те, що в доступних для використання студентами підручниках з органічної хімії, є тільки термін *радикал*. Тому вживаючи нові терміни (*залишок*, *замісник*), ми будемо використовувати поряд і широко розповсюджений старий термін *радикал*.

Якщо від молекули алкану «відняти» один атом Гідрогену, то утвориться *алкіл* – *одновалентний залишок* (вуглеводневий радикал), який позначають як *R-*. Загальна назва *алкілів* утворюється заміною суфікса «*ан*» алкану на суфікс «*ил*» або «*іл*»: наприклад, метан – *метил*, етан – *етил*, пропан – *пропіл* тощо. Алкіли мають загальну формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$. Алкіли поділяють на *первинні*, *вторинні* й *третинні* залежно від того, біля якого атому Карбону (первинного, вторинного або третинного) перебуває вільна валентність.

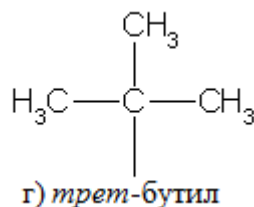
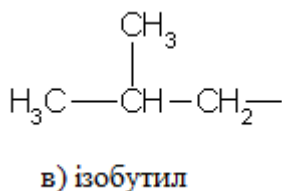
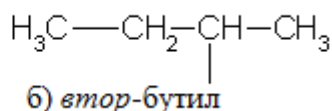
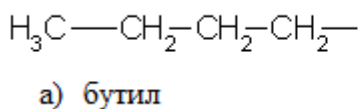
Наприклад, метану CH_4 відповідає один *одновалентний залишок* (радикал) – *метил* ($-\text{CH}_3$). Від етану C_2H_6 можна отримати також лише один одновалентний залишок (радикал) – *етил* – CH_2-CH_3 (або $-\text{C}_2\text{H}_5$).

Оскільки пропан $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ містить 2 різних види атомів Карбону (первинний і вторинний), то він може утворити вже два ізомерних

одновалентних залишки (радикали) – C₃H₇: первинний пропіл або просто пропіл (а) і вторинний пропіл або ізопропіл (б)



Двом алканам C₄H₁₀ (*n*-бутан та ізобутан) відповідає 4 одновалентних залишки (радикали) –C₄H₉: *первинний* бутил або просто бутил (а); *втор-бутил* (б); *ізобутил* (в) і *трет-бутил* (г):



Таким чином, у ряді радикалів (залишків) також спостерігається явище ізомерії, але при цьому число ізомерів більше, ніж у відповідних алканів.

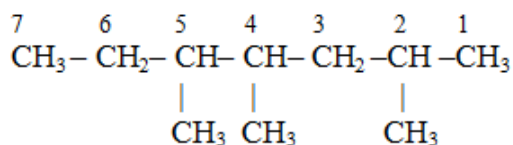
Двовалентний залишок (радикал) утворюється, якщо видалити з молекули алкану два атоми Гідрогену. Наприклад, з метану можна утворити двовалентний радикал –CH₂– *метилен*. У назвах таких радикалів використовується суфікс *-ілен*. Якщо від молекули метану видалити три атоми карбону, то отримаємо *тривалентний радикал* (–CH–) *-метин*.

Номенклатура алканів

Систематична номенклатура. Алкани розгалуженої будови розглядаються як похідні нормальних алканів, у молекулах яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені на радикали (замісники, алкіли). Назва алкану дається за наступними правилами:

- назва алкану закінчується суфіксом «ан»;
- за основу назви алкану вибирають найдовший і найскладніший ланцюг (з найбільшим числом відгалужень) атомів Карбону; сполучені з ним алкіли розглядають як замісники. Назва ланцюга визначає назву всієї молекули;
- атоми Карбону головного ланцюга нумерують послідовно арабськими цифрами з того його кінця, що дає заміснику найменший номер. Якщо є декілька алкілів, то напрямок нумерації вибирають таким, щоб сума номерів замісника була найменшою, наприклад, вуглеводень, який наведений нижче,

повинен нумеруватися таким чином:



– назву алкілів додають як префікс до назви головного ланцюга.

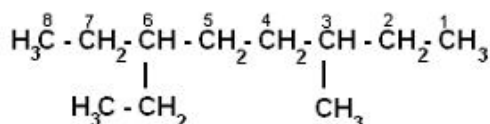
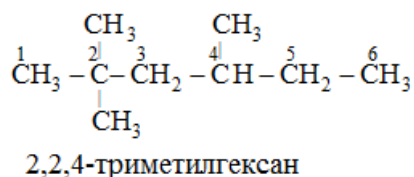
Положення бічних ланцюгів позначають номером атома Карбону головного ланцюга, до якого вони приєднані. Між цифрами й назвою алкілу ставлять дефіс:

– якщо у сполучі є два різних бічних алкіли, розміщених однаково від початку й кінця головного карбонового ланцюга, то його нумерацію починають з того кінця, ближче до якого міститься алкіл з меншою кількістю атомів Карбону.

– у тому випадку, коли два алкіли перебувають біля одного атома Карбону, номер указується двічі. Якщо алкіл зустрічається більше одного разу, то перед ним ставлять префікс *ди-*, *три-*, *тетра-*, *пента-* й т.п. для того, щоб указати кількість цих алкілів.

– замісники перелічують у порядку зростання «старшинства» або за абеткою. Алкільна група тим старше, чим менше атомів Карбону вона містить.

Наприклад, виходячи з цих правил, назва наступних алканів буде:



3-метил-6-етилгектан (за зростанням старшинства)

Фізичні властивості алканів

При кімнатній температурі алкани (C₁-C₄) – гази, C₅-C₁₇ – рідини, а починаючи із C₁₈ – тверді речовини. Зі збільшенням молекулярної маси алканів підвищуються їх температури плавлення та кипіння, нерозчинні у воді. Алкани з розгалуженою будовою мають нижчі температури кипіння порівняно з нормальними ізомерами.

Хімічні властивості алканів

Алкани за звичайної температури хімічно досить інертні, тому вони й одержали назву парафінів (від латинських слів *parum affinis* – малоактивний), а

російський хімік М. І. Коновалов (1858–1906) назвав алкани «хімічними мерцями». Це можна пояснити тим, що всі σ -зв'язки $C-C$ і $C-H$ молекул алканів досить міцні, мало полярні та неполяризовані. Реакції приєднання для алканів неможливі, оскільки всі зв'язки в їхніх молекулах насичені. Алкани вступають у відносно незначну кількість реакцій. Вони відбуваються в жорстких умовах – висока температура, дія каталізаторів, опромінювання. Для алканів найбільш характерними реакціями є реакції заміщення атомів Гідрогену, окиснення та реакції розщеплення (крекінг, піроліз).

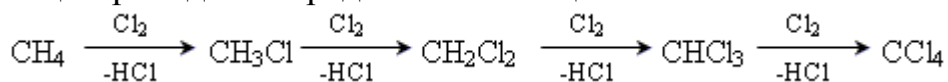
1 Реакції заміщення

– **реакція галогенування алканів – заміщення Гідрогену галогеном:**

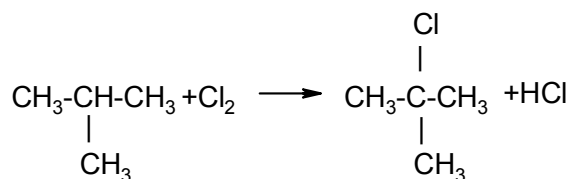
а) з F_2 алкани реагують енергійно з вибухом – всі зв'язки рвуться і утворюються CF_4 і HF . Практичного сенсу ця реакція не має.

б) з I_2 алкани взаємодіють лише при наявності реагентів (окисників), які необхідно обов'язково додавати для вилучення йодоводню із зони реакції;

в) з Cl_2 і Br_2 алкани реагують або при нагріванні з каталізатором (*термічне* галогенування), або при опромінюванні (*фотохімічне* галогенування $h\nu$). Ці реакції проходять за радикально-ланцюговим механізмом.

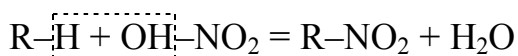


Правило Марковникова: при галогенуванні алкану з розгалуженим ланцюгом, що містить первинні, вторинні чи третинні атомами Карбону найлегше йде заміщення атомів Гідрогену біля третинного, важче – біля вторинного й найважче – біля первинного атому Карбону, тобто біля найменш гідрованого атому Карбону. Це пояснюється різною енергією зв'язку цих атомів Карбону з Гідрогенами (376, 390, 415 кДж/моль відповідно). Наприклад, при хлоруванні 2-метилпропану основним продуктом реакції буде 2-хлор-2-метилпропан:



Реакція нітрування – заміщення Гідрогену нітрогрупою

Атоми водню в насичених вуглеводнях можуть заміщуватись на нітрогрупу:

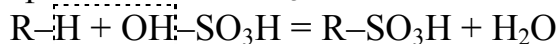


Промисловим способом добування нітроалканів є рідкофазне або парофазне нітрування алканів. *Рідкофазне* нітрування здійснюють розведеною (10-14%-ною) нітратною кислотою HNO_3 при нормальному або підвищеному

тиску й температурі 110–140°C (реакція Коновалова). Нітрування відбувається за правилом Марковникова.

Реакція сульфування алканів – заміщення Гідрогену сульфогрупою

За звичайних умов сульфатна кислота не діє на алкани. Лише концентрована (димляча) сульфатна кислота при нагріванні діє на вищі алкани ($C > 10$) і дає алкансульфо кислоти $R-SO_3H$:

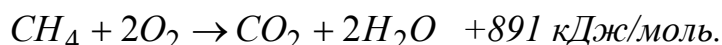


При високій температурі сульфатна кислота діє на алкани як окисник, перетворюючи їх у діоксид Карбону та воду.

Реакції окиснення

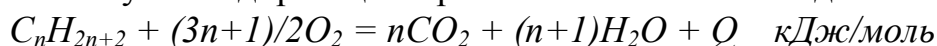
За звичайних умов алкани стійкі до дії кисню й навіть сильних окисників.

При підпалюванні в повітрі алкани згоряють до CO_2 й H_2O з виділенням великої кількості тепла. Наприклад, при згорянні метану виділяється 891 кДж/моль тепла:



Тож, метан і інші алкани використовують як висококалорійне паливо.

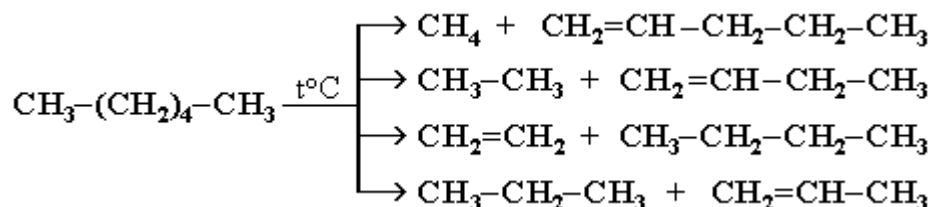
У загальному вигляді реакція горіння алканів має вигляд:



3 Реакції розкладання алканів

При нагріванні алканів вище 400°C (без каталізаторів або в їхній присутності) вони розкладаються з розривом зв'язків C–C і C–H. Цей процес називають *крекінгом*.

Основні етапи процесу крекінгу — це дегідрування вуглеводню і розрив вуглецевого ланцюга, проміжними продуктами є вільні аліфатичні радикали. Розрив C–C – зв'язків відбувається в будь-якому випадковому місці молекули алкану, тому утворюються суміші алканів і алкенів. Наприклад, схема крекінга гексану має вигляд:



8.4 Ненасичені вуглеводні (алкени, алкіни)

Ненасиченими називаються вуглеводні, що мають хоча б один подвійний або потрійний (кратний) карбон-карбоновий зв'язок. Розглянемо два класи – алкени і алкіни

Алкени, олефіни (франц. gas olefant — олієутворювальний газ) — ненасичені вуглеводні аліфатичного ряду, які містять один подвійний зв'язок. Першим представником гомологічного ряду алкенів є етилен $CH_2 = CH_2$, тому алкени ще часто називають етиленовими вуглеводнями. Загальна формула алкенів C_nH_{2n} .

Алкіни — це ненасичені вуглеводні аліфатичного ряду, які містять один потрійний зв'язок $-C\equiv C-$. Алкіни утворюють гомологічний ряд із загальною формулою C_nH_{2n-2} . Найпростішим представником ряду є ацетилен (етин) $CH\equiv CH$, тому часто алкіни називають *ацетиленовими* вуглеводнями.

Систематична номенклатура алкенів і алкінів:

– назви алкенів походять від назви алканів шляхом заміни в їхній назві суфікса «ан» на «ен», положення подвійного зв'язку в алкені вказується цифрою в кінці;

– назви алкінів походять від назв алканів шляхом заміни в їхній назві суфікса «ан» на «ін», положення потрійного зв'язку в алкені вказується цифрою в кінці.

Для перших членів гомологічного ряду більш уживаними є тривіальні назви — етилен, пропілен, бутилен тощо, причому назві першого представника «етилен», за правилами IUPAC, надається перевага перед назвою «етен».

В таблиці 8.4 наведені формули, назви деяких представників гомологічних рядів алканів, алкенів, алкінів.

Таблиця 8.4 – Представники алканів, алкенів, алкінів

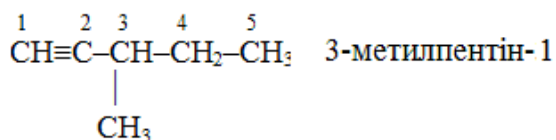
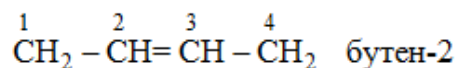
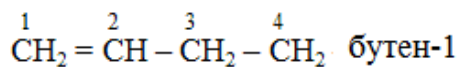
Алкани		Алкени		Алкіни	
Назва	Формула	Назва	Формула	Назва	Формула
Етан	C_2H_6 CH_3-CH_3	Етен (етилен)	C_2H_4 $CH_2=CH_2$	Етін (ацетилен)	C_2H_2 $CH\equiv CH$
Пропан	C_3H_8 $CH_3-CH_2-CH_3$	Пропен (пропілен)	C_3H_6 $CH_2=CH-CH_3$	Пропін	C_3H_4 $CH\equiv C-CH_3$
Бутан	C_4H_{10} $CH_3-(CH_2)_2-CH_3$	Бутен-1	C_4H_8 $CH_2=CH-CH_2-CH_3$	Бутін	C_4H_6 $CH\equiv C-CH_2-CH_3$
Пентан	C_5H_{12} $CH_3-(CH_2)_3-CH_3$	Пентен-1	C_5H_{10} $CH_2=CH-(CH_2)_2-CH_3$	Пентін-1	C_5H_8 $CH\equiv C-(CH_2)_2-CH_3$

Ізомерія алкенів і алкінів

У алкенів і алкінів крім ізомерії за вуглецевим кістяком з'являється новий вид ізомерії – ізомерія положення кратного зв'язку. Положення кратного

зв'язку вказується цифрою наприкінці назви вуглеводню. Нумерують атоми Карбону з того боку, до якого ближче кратний зв'язок.

Наприклад:



Фізичні властивості алкенів і алкінів

Алкени $\text{C}_2\text{--C}_4$ – гази, $\text{C}_5 - \text{C}_{18}$ – безбарвні рідини, вищі представники тверді речовини. алкени погано розчинні у воді (проте краще, ніж відповідні алкани), обмежено розчинні у спиртах і добре — в органічних розчинниках (галогенопохідних вуглеводнях, етерах, естерах тощо).

Алкіни $\text{C}_2\text{--C}_4$ – гази; $\text{C}_5 - \text{C}_{15}$ – рідини, починаючи з $\text{C}_{16}\text{H}_{30}$ – тверді речовини, температури кипіння й плавлення алкінів зростають з ростом їх молекулярної маси; алкіни погано розчинні у воді, але краще, ніж алкани й алкени.

На відміну від алканів, алкени і алкіни є високореакційноздатними сполуками. Це зумовлено наявністю в структурі алканів подвійного, а в структурі алкінів – потрійного зв'язків.

Для алкенів і алкінів характерні реакції приєднання, які відбуваються з розривом одного π -зв'язку в алкенах і двох π -зв'язків з утворенням нових простих σ зв'язків. Характерною особливістю ненасичених вуглеводнів є здатність до полімеризації, що веде до утворення високомолекулярних сполук. Алкени вступають також у реакції відновлення та окиснення. В таблиці 8.5 наведені основні властивості алкенів та алкінів

Таблиця 8.5 – Хімічні властивості алкенів та алкінів

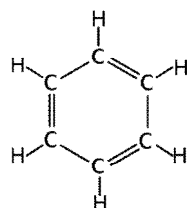
Алкени	Алкини
1	2
Реакції приєднання	
<i>1 Приєднання водню, галогенів, галогенводню, води</i>	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">пропен пропан</p>	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 + 2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pt}, t, ^\circ\text{C}} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ <p style="text-align: center;">пропін пропан</p>
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{Br}_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$ <p style="text-align: center;">пропен 1,2-дибромпропан</p> <p><i>Реакція бромовання – якісна реакція на подвійний та потрійний зв’язки. Ознакою наявності подвійного (потрійного) зв’язку є моментальне знебарвлення краплі бромової води без виділення газоподібного бромистого водню.</i></p>	$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3 + 2\text{Br}_2 \rightarrow \begin{array}{c} \text{Br} \quad \text{Br} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$ <p style="text-align: center;">пропін 1,1,2,2-тетрабромпропан</p>
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ <p style="text-align: center;">2-хлорпропан</p>	$\text{CH}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{HCl}} \begin{array}{c} \text{CH}_2=\text{CH} \\ \\ \text{Cl} \end{array} \xrightarrow{\text{HCl}} \begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{Cl} \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ <p style="text-align: center;">хлоретилен (хлорвініл) 1,1-дихлоретан</p>
<p>Правило Марковникова: в реакціях приєднання полярних молекул типу HX (де $\text{X} = \text{Hal}, \text{OH}, \text{SO}_3\text{H}$) до несиметричних алкенів Гідроген приєднується до більш гідрогенізованого атома Карбону при подвійному зв’язку, а X – до менш гідрогенізованого атома Карбону.</p>	

1	2
$CH_2 = CH - CH_3 + HOH \rightarrow CH_3 - \underset{\substack{ \\ OH}}{C}H - CH_3$ <p style="text-align: center;">пропанол-2</p>	$CH \equiv CH + HOH \xrightarrow{HgSO_4} \left[CH_2 = \underset{\substack{ \\ OH}}{C} - H \right] \rightarrow CH_3 - \overset{\substack{O \\ }}{C} - H$ <p style="text-align: center;">вініловий спирт (енол) оцтовий альдегід</p>
2 Реакція окиснення	
$3 CH_2 = CH_2 + 2 KMnO_4 + 4 H_2O \rightarrow 3 \underset{\substack{ \\ OH}}{CH_2} - \underset{\substack{ \\ OH}}{CH_2} + 2 MnO_2 + 2 KOH$ <p style="text-align: center;">етандіол -1,2 (етиленгліколь)</p>	$3 HC \equiv CH + 8 KMnO_4 + 4 H_2O \rightarrow 3 HOOC - COOH + 8 MnO_2 + 8 KOH$ <p style="text-align: center;">оксалатна кислота</p>
<p>У результаті реакції окиснення спостерігається при нестачі $KMnO_4$ – знебарвлення розчину перманганату калію, а при надлишковому вмісті $KMnO_4$ – випадіння коричневого осаду MnO_2. Ця реакція є якісною реакцією на алкени та алкіни.</p>	
<p>3 Реакція полімеризації (полімеризація — це реакція утворення високомолекулярних сполук (полімерів) з низькомолекулярних сполук (мономерів) без утворення побічних продуктів. Утворений полімер має такий самий елементний склад, як і вихідна речовина (мономер)).</p>	
$n CH_2 = CH_2 \rightarrow (-CH_2 - CH_2 -)_n$ <p style="text-align: center;">етилен поліетилен</p>	$3 CH \equiv CH \xrightarrow{600^\circ C} \text{C}_6\text{H}_6$

8.5 Ароматичні вуглеводні

Ароматичні вуглеводні (арени) – це клас карбоциклічних вуглеводнів, молекули яких містять одне чи декілька бензенових (бензольних –застар.) кілець. Залежно від кількості бензенових кілець розрізняють: одноядерні (моноциклічні) та багатоядерні (поліциклічні) арени.

Найпростішим представником аренів є *бензен* (тривіальна назва – бензол) C_6H_6 . Будова бензена була запропонована Кекуле лише в 1865 р. Він вважав, що бензен, це циклотрієн–1,3,5, тобто молекула бензену містить 3 спряжених подвійних зв'язки:



Така будова бензену приводила до висновку про те, що:

- молекула бензену – неправильний шестикутник тому, що довжина σ -зв'язку С–С 0,154 нм, а подвійного π -зв'язку – 1,33 нм;
- бензен – сильно ненасичена сполука, так як вона містить 3 подвійних зв'язки й, відповідно до цього, для бензену повинні бути характерними реакції, що притаманні алкенам і алкінам (наприклад, знебарвлення бромної води), що насправді абсолютно не так.

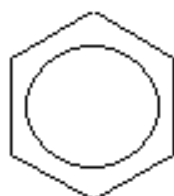
Сучасна уява про будову бензену

Рентгенографічні та квантово-хімічні методи дослідження будови бензену встановили, що:

1. Молекула бензену – плаский, правильний шестикутник з валентними кутами 120° .

2. Довжина кожного карбон-карбонowego зв'язку однакова й дорівнює 0,139 нм, енергія всіх карбонowych зв'язків також однакова й дорівнює 412 кДж/моль. Оскільки довжина карбон-карбонowych зв'язків більша, ніж характерна довжина подвійного зв'язку (0,133 нм) і менша, ніж характерна довжина ординарного зв'язку (0,154 нм), то це може свідчить проте, що в молекулі бензену, в класичному розумінні, немає ні ординарних, ні подвійних зв'язків. На основі точних фізико-хімічних методів дослідження встановлено, що кратність зв'язків С–С у молекулі бензену становить 1,67.

Равномірний розподіл π -електронної густини в молекулі бензену зображують так:

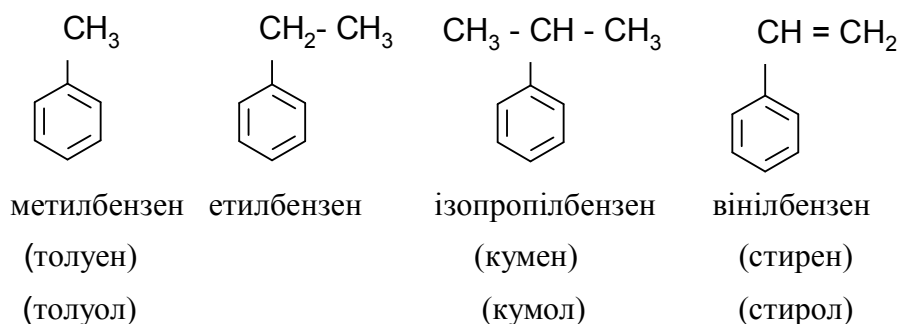


Номенклатура монозаміщених гомологів бензену

Систематична номенклатура. За систематичною номенклатурою назва арену, молекула якого має в бензеновому кільці один замісник, складається з назви замісника і слова бензен:

алкіл + бензен

Оскільки всі атоми Карбону абсолютно однакові, то монозаміщені гомологи бензену ізомерів (що до положення замісника) не мають. Нижче наведені назви деяких монозаміщених гомологів бензену: в першому рядку дається назва за систематичною номенклатурою, в третьому – тривіальна (торгівельна), реально досі поширена назва, а в другому – назва за новою (українською) номенклатурою:

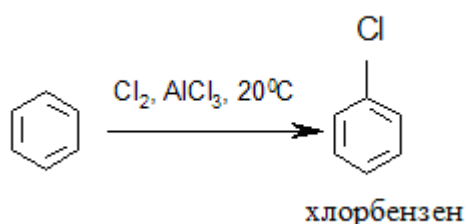


Фізичні властивості аренів

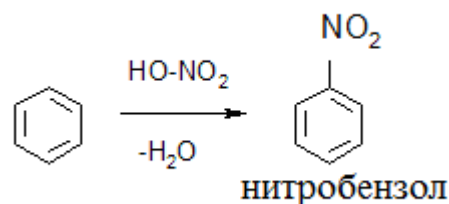
Бензен і його моноядерні гомологи – безбарвні рідини зі специфічним запахом, і густинами від 0,8 до 0,9, вищі гомологи – тверді речовини. Арені не розчиняються у воді, але дуже добре розчиняються в спиртах, ефірах, крові. Самі вони також є добрими розчинниками. Легко загоряються й горять кіптявим полум'ям. Бензен і більшість аренів належать до високотоксичних речовин, що мають високу кумулятивність, тобто їх токсичність посилюється при поступовому накопиченні в організмі.

Хімічні властивості аренів розглянемо на прикладі бензену. Найбільш характерними реакціями для бензену є реакції заміщення атомів Гідрогену в бензеновому кільці:

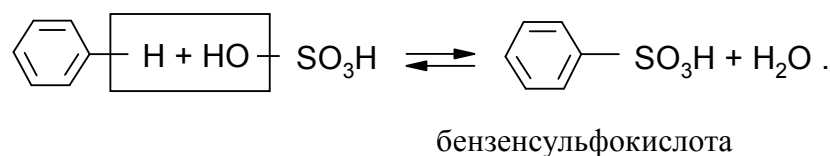
1 Заміщення атомів Гідрогену в бензеновому кільці на галоген



2 Заміщення Гідрогену нітрогрупою – реакція нітрування

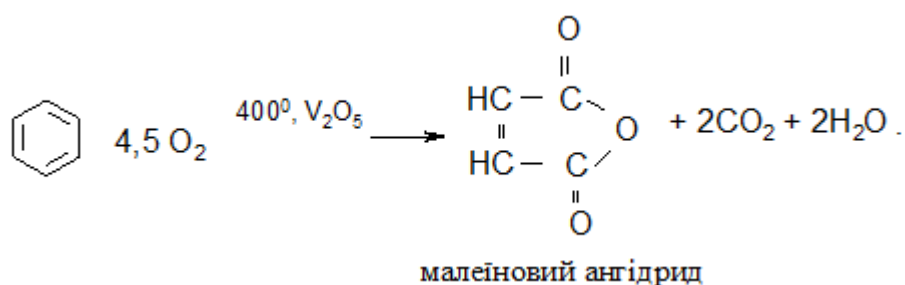


3 Заміщення атому Гідрогену сульфогрупою – реакція сульфування



Реакції окиснення

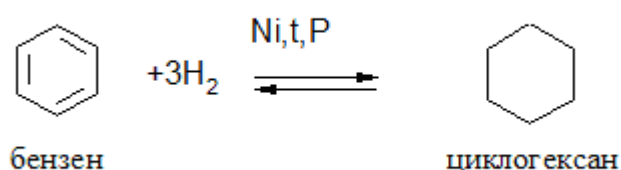
Бензенове кільце надзвичайно стійке до дії окисників. Ні Калій перманганат, ні концентрована нітратна кислота бензен не окиснюють. Окиснення відбувається киснем повітря за жорстких умов (400°C , каталізатор V_2O_5). При цьому бензенове кільце руйнується з утворенням *малеїнового ангідриду*:



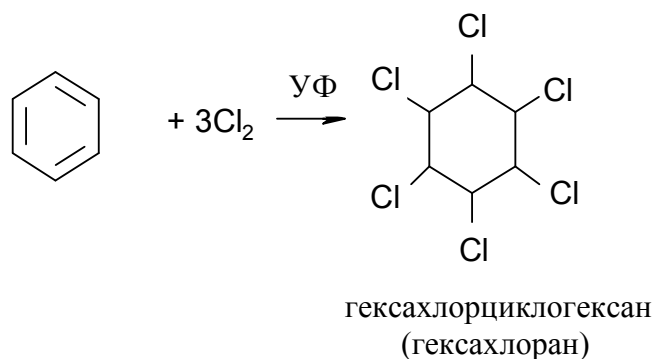
Реакції приєднання до аренів

Реакції приєднання до аренів не є характерними, оскільки вони супроводжуються порушенням ароматичності й вимагають великої витрати енергії. Про те ці реакції можливі за жорстких умов: підвищена температура й тиск, опромінювання, наявність каталізаторів.

1. *Гідрування аренів* – приєднання Гідрогену. Арени гідруються над платиновим або нікелевим каталізатором за температури 200°C , під тиском більшим 50 атм до відповідних циклогексанів:



2. Галогенування аренів – приєднання галогенів (хлор, бром). Реакція відбувається під дією УФ-опромінювання з утворення гексахлорциклогексану чи його алкільних похідних:



Гексахлоран – сильна харчова, контактна і дихальна отрута, застосовується як інсектицид.

8.6 Функціональні похідні органічних сполук

Спирти – це органічні сполуки, до складу яких входить одна або кілька гідроксильних груп –ОН, сполучених з вуглеводневим радикалом. Якщо гідроксильні групи –ОН сполучені із ароматичним ядром, то такі сполуки називаються фенолами.

Загальна формула одноатомних спиртів та фенолів, що мають у своєму складі лише одну гідроксильну групу, R–ОН. В залежності від природи та будови радикалу R вони бувають: насиченими, ненасиченими, ароматичними тощо. Спирти можуть утворювати свої гомологічні ряди. Так, спирти насиченого ряду мають загальну формулу C_nH_{2n+1}ОН (R–ОН). В залежності від кількості гідроксильних груп спирти поділяють на одноатомні (з одним гідроксилом), дво-, трьохатомні та багатоатомні. В залежності від того, з яким атомом карбону сполучена гідроксильна група, розрізняють первинні, вторинні та третинні спирти.

Номенклатура одноатомних спиртів

За *систематичною номенклатурою*, назву спирту утворюють від назви відповідного алкану, додаючи до неї суфікс – **ол** (*метанол, етанол тощо*). Положення гідроксигрупи позначають номером атома Карбону, біля якого вона розміщена. Нумерацію атомів Карбону починають з того кінця, до якого ближча ОН-група, наприклад:

За *радикально-функціональною номенклатурою* назва одноатомного спирт походить від назви радикала, з яким сполучена гідроксильна група з

додаванням слова «спирт». Наприклад, метиловий спирт CH_3OH , пропіловий спирт $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ тощо.

Таблиця 8.6 – Представники гомологічного ряду спиртів

Формула спирту	Систематична номенклатура	Раціональна номенклатура
CH_3OH	метанол	метиловий спирт
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—OH}$	етанол	етиловий спирт
$\overset{3}{\text{CH}_3}\text{—}\overset{2}{\text{CH}_2}\text{—}\overset{1}{\text{CH}_2}\text{—OH}$	пропанол –1	пропіловий спирт
$\overset{1}{\text{CH}_3}\text{—}\overset{2}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}\text{—}\overset{3}{\text{CH}_3}$	пропанол-2	ізопропіловий спирт

Фізичні та хімічні властивості спиртів

Перші 15 членів гомологічного ряду – рідини, решта – тверді речовини. Нижчі спирти мають специфічний запах, вищі – без запаху.

Спирти є дуже слабкими кислотами і реагують з активними металами з виділенням водню; окислюються до альдегідів; горять у повітрі; реагують з органічними та неорганічними кислотами з утворенням естерів (складних ефірів); вступають в реакцію з галогеноводнями, в реакцію дегідратації.

Окремі представники спиртів:

– **метанол** (метиловий спирт) – безбарвна, добре розчинна у воді речовина із запахом, що нагадує запах питного етилового спирту. Метанол – сильна отрута, що діє на нервову й судинну системи; у великих кількостях застосовують для добування формальдегіду, є напівпродуктом для виробництва багатьох барвників, фармацевтичних препаратів тощо;

– **етанол** (етиловий або винний спирт) – безбарвна речовина, яка змішується з водою в будь-яких співвідношеннях, має алкогольний запах. Етанол використовують як розчинник для виготовлення парфумів, ліків; для добування дивінілу, з якого виготовляють синтетичні каучуки; етилену; оцтового альдегіду та оцтової кислоти; етилових етерів і естерів.

Феноли – сполуки, в яких гідроксильні групи безпосередньо з'єднані з атомами Карбону бензенового кільця. Свою назву вони дістали від найпростішого представника – фенолу $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, систематична назва якого – гідроксибензен, а тривіальна – карболова кислота. Залишок C_6H_5 називається *феніл*.

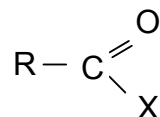
Фізичні та хімічні властивості фенолу

У чистому вигляді фенол – безбарвна кристалічна речовина ($t_{\text{пл}} = 41\text{ }^{\circ}\text{C}$) з характерним «фенольним» запахом. Фенол, поступово окиснюючись, набуває

рожевого забарвлення. Він малорозчинний у воді за кімнатної температури. Фенол – отруйна речовина.

Феноли, порівняно із спиртами, є сильнішими кислотами, чим пояснюється здатність фенолу, на відміну від спиртів, реагувати не тільки з металами, але й з лугами з утворенням фенолятів. Галогенування фенолу відбувається набагато легше, ніж бензену (знебарвлює бромну воду).

Альдегіди й кетони – це сполуки, які містять одну або кілька карбонільних або оксогруп $>C=O$. Загальна формула оксосполук:



Залежно від типу замісника X ці сполуки поділяють на: альдегіди ($X = H$) і кетони ($X = R, R'$).

Систематична номенклатура альдегідів і кетонів

Назва альдегідів утворюються від назви відповідного алкану з додаванням суфіксу «аль» (наприклад, метаналь, етаналь тощо). Нумерація ланцюга починається з атому Карбону альдегідної групи.

Назва кетона утворюється від назви відповідного вуглеводню з додаванням суфіксу «он» (наприклад, пропанон, бутанон-2). Нумерація ланцюга починається з того атому Карбону, до якого ближче міститься карбонільна група. Положення кетогрупи вказують цифрою в кінці назви.

Фізичні та хімічні властивості альдегідів і кетонів

Метаналь – газ, альдегіди $C_2 - C_{15}$ – рідини, $\geq C_{16}$ – тверді речовини. Усі альдегіди непогано розчиняються у воді й добре в органічних розчинниках. Альдегіди $C_1 - C_4$ мають різкий та неприємний запах, вищі – запах квітів (використовуються в парфумерії). Кетони до C_{15} – рідини з досить приємним запахом, вищі кетони – тверді речовини, нерозчинні у воді.

Альдегіди й кетони мають високу реакційну здатність, яка зумовлена наявністю карбонільної групи. Ця група – одна з найбільш реакційно активних функціональних груп, що зумовлено її електронною будовою. Альдегіди більш полярні речовини, ніж кетони й тому більш реакційно спроможні. Для альдегідів і кетонів характерними є наступні реакції: реакції приєднання з розривом подвійного зв'язку; реакції заміщення кисню карбонільної групи; реакції конденсації та полімеризації.

Метаналь (мурашиний альдегід, формальдегід) – газ з різким запахом; добре розчинний у воді, має широке практичне використання для виробництва фенолформальдегідних смол, лікарських препаратів (уротропін), барвників виготовлення дезінфікуючих засобів (40%-ний водний розчин формальдегіду – формалін), а також як консервант для анатомічних препаратів.

Етаналь (оцтовий альдегід, ацетальдегід) – безбарвна, летка рідина, з запахом прілих яблук, добре розчинна у воді. Головне застосування етаналю – добування оцтової кислоти, етанолу, етилацетату, та виробництво лікарських препаратів

Пропанон (диметилкетон, ацетон) – летка рідину ($t_{\text{кип.}}=56,20^{\circ}\text{C}$) з характерним запахом; добре розчиняється у воді та етанолі, використовується переважно як розчинник у лакофарбній промисловості, у виробництві ацетатного шовку й бездимного порошу.

Карбонові кислоти – похідні вуглеводнів, що містять у своєму складі карбоксильну групу $-\text{COOH}$. Вона може бути сполучена з атомом Гідрогену (метанова кислота $\text{H}-\text{COOH}$) або з вуглеводневим залишком ($\text{R}-\text{COOH}$). За кількістю карбоксильних груп кислоти поділяють на моно-, ди-, три- та полікарбонові, а за характером вуглеводневого залишку – на насичені, ненасичені, ароматичні тощо. Загальна формула членів гомологічного ряду насичених монокарбонних кислот $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$.

У таблиці 8.7 наведені назви деяких карбонних кислот нормальної будови за різними номенклатурами.

Таблиця 8.7 – Назви карбонних кислот

Систематична номенклатура	Структурна формула	Тривіальна номенклатура
Метанова кислота	HCOOH	Мурашина кислота
Етанова кислота	CH_3COOH	Оцтова кислота
Пропанова кислота	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	Пропіонова кислота
Бутанова кислота	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	Масляна кислота
Пентанова кислота	$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	Валеріанова кислота
Гексанова кислота	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$	Капронова кислота
Гексадеканова кислота	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	Пальмітинова кислота

Фізичні та хімічні властивості кислот

Кислоти $\text{C}_1 - \text{C}_3$ – безбарвні рідини з різким запахом; $\text{C}_4 - \text{C}_9$ – маслянисті рідини з неприємним запахом, $\geq \text{C}_{10}$ – тверді речовини без запаху.

Низькомолекулярні кислоти добре розчинні у воді, зі збільшенням молекулярної маси розчинність кислот зменшується. Температура кипіння карбонних кислот вища, ніж відповідних їм спиртів і альдегідів. Це зумовлено їхньою здатністю до асоціації з утворенням лінійних або циклічних димерів за рахунок водневих зв'язків.

Найсильніша в гомологічному ряді карбонних кислот – метанова (мурашина). Карбонові кислоти реагують з металами, основними оксидами, солями, спиртами (реакція естерифікації).

Окремі представники

Мурашина кислота (метанова кислота), HCOOH — безбарвна рідина з різким запахом, $t_{\text{пл.}} = 8,30^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{кип.}} = 100,80^{\circ}\text{C}$. Добре розчиняється у воді і спиртів, має бактерицидні властивості. Викликає опіки шкіри. Міститься у виділеннях залоз мурашок, сечі, поті, а також у деяких рослинах (лист кропиви).

Мурашину кислоту широко використовують у хімічній промисловості як відновник при синтезі органічних речовин, для добування оксалатної кислоти в харчовій промисловості, як консервуючий і дезінфікуючий засоби.

Оцтова кислота (етанова кислота) CH_3COOH – безбарвна рідина (тпл. = $16,75^\circ\text{C}$; ткип. = $118,1^\circ\text{C}$) з різким запахом; добре розчиняється у воді і етиловому спирті. У вільному стані оцтова кислота знаходиться у виділеннях тварин і у рослинах (переважно у зеленому листі). Оцтова кислота використовується в різних галузях народного господарства: при виробництві барвників і ліків; як консервант і смакова домішка.

8.7 Екологічні проблеми транспорту. Вплив транспорту на довкілля

Канцерогени – це речовини, які можуть за певних умов викликати утворення ракових пухлин.

Мутагени – хімічні речовини, що викликають спадкові зміни - мутації.

Лакріматори – сльозоточиві речовини.

Усі транспортні засоби негативно впливає практично на всі складові біосфери: атмосферу, водні, земельні ресурси, людину.

Внесок окремих видів транспортних засобів в забруднення навколишнього середовища наступний:

- автомобільний – 85%,
- морський і річковий – 5,3%,
- повітряний – 3,7%,
- залізничний – 3,5%,
- сільськогосподарський – 2,5%.

Основні хімічні забруднювачі

Основними хімічними забруднювачами навколишнього середовища при експлуатації автомобілів є різні види палива автомобілів – бензин, дизельне паливо і газ.

Бензин і дизельне паливо отримують фракційної перегонкою нафти. Нафта містить більше 200 різних речовин, кожна з яких має свою особисту температуру кипіння.

Бензин. Це суміш різних органічних вуглеводнів, температура кипіння яких $35\text{-}205^\circ\text{C}$. До них відносяться:

- насичені вуглеводні (фракції $\text{C}_5\text{-C}_9$) – вміст 25-61%;
- ненасичені вуглеводні (етиленові і ацетиленові вуглеводні) – вміст 13–45%;
- циклоалкани (нафтеніві вуглеводні) – вміст 9–71%; ароматичні вуглеводні (бензол, толуол, ксилол) – вміст 4–16%;
- сірковмісні сполуки (сірководень, сульфіді, дисульфіді, меркаптани, тіофен тощо) – вміст до 1%;
- азотовмісні сполуки (піридин, хінолін та їх похідні) – до 1%.

Дизельне паливо – більш високомолекулярні, більш в'язкі фракції нафти, для їх отримання перегонку здійснюють при 180-350⁰С.

Головним джерелом забруднення навколишнього середовища є автомобільні викиди (78 %) продуктів неповного і повного згоряння палива. Вони містять більше 200 токсичних компонентів, період розпаду багатьох з яких триває від декількох хвилин до 4–5 років.

За хімічним складом і властивостями, а також характером впливу на організм людини викиди об'єднують в VIII груп.

Перша група. До неї входять нетоксичні речовини: азот N₂, водень H₂, водяна пара, вуглекислий газ CO₂ і інші природні компоненти атмосферного повітря. В цій групі заслуговує на увагу вуглекислий газ (CO₂), вміст якого в вихлопах в даний час не нормується, проте викиди CO₂ вносять істотний негативний внесок в «парниковий ефект», який відкрив у 1829 Жозеф Фур'є і визначив це поняття так – *це явище в атмосфері Землі, при якому енергія сонячних променів, відбиваючись від поверхні Землі, не може повернутися в космос, оскільки затримується молекулами різних газів.* Парниковий ефект є однією з причин посухи, втрати врожаїв, голоду.

Друга група. До цієї групи відносять тільки одна речовина – оксид вуглецю, або чадний газ (CO) – продукт неповного згоряння палива. Чадний газ дуже небезпечний так як не має запаху, легший за повітря, викликає отруєння і навіть смерть. Концентрація в повітрі більше 0,1% призводить до смерті протягом однієї години. Отруйна дія CO пов'язана з його здатністю вступати в реакцію з гемоглобіном крові, що призводить до утворення карбоксигемоглобіну, який не зв'язує кисень, з'являється кисневе голодування і порушується функціонування всіх систем організму.

Третя група. До її складу входять оксиди азоту, головним чином, NO – оксид азоту та NO₂ – діоксид азоту. Це гази, які утворюються при згорянні азоту повітря в присутності кисню в камері згоряння двигуна при температурі 2800⁰С і тиску близько 1 МПа.

Оксид азоту NO – безбарвний газ, без запаху, не взаємодіє з водою і мало розчинний в ній, не вступає в реакції з розчинами кислот і лугів, легко окислюється киснем повітря з утворенням NO₂. По впливу на організм NO людини схожий на чадний газ CO, тобто викликає гіпоксію. При звичайних атмосферних умовах NO повністю перетворюється в NO₂.

Діоксид азоту NO₂ – газ червоно-бурого кольору («лисячий хвіст») з характерним запахом. Навіть при малих концентраціях, що становлять всього 0,23 мг/м³, людина відчуває присутність цього газу. При контакті з вологою тканиною легень утворюється нітратна кислота, що веде до токсичних пневмоній, набряку легенів, бронхіальної астми. Крім того NO₂ підсилює дію канцерогенних речовин, сприяючи виникненню злякисних новоутворень.

Четверта група. До цієї самої численної за складом групи входять понад 160 різні органічних вуглеводнів, які містяться в паливі. При поганій якості палива, при неповному його згорянні в двигуні в викидах містяться вуглеводні різних гомологічних рядів: насичені, ненасичені, ароматичні вуглеводні, циклоалкани. Незгорілі вуглеводні є однією з причин появи білого або голубого диму. Всі ці речовини самі по собі досить токсичні, але ще більш токсичними є

продукти їх взаємодії з оксидами азоту під дією ультрафіолетового випромінювання Сонця, які називаються *фотооксидантами*. Це біологічно активні речовини, які мають шкідливий вплив на живі організми, ведуть до зростання легеневих і бронхіальних захворювань людей, руйнують гумові вироби, прискорюють корозію металів, вони є основою смогу.

П'ята група. Її складають альдегіди, загальна формула $R - \underset{\text{H}}{\text{C}} = \text{O}$,

де R – вуглеводневий радикал (CH₃–, C₆H₅– тощо). У відпрацьованих газах присутні в основному формальдегід, акролеїн і оцтовий альдегід. Найбільша кількість альдегідів утворюється на режимах холостого ходу і малих навантажень, коли температури згоряння в двигуні невисокі.

Формальдегід $\text{H} - \underset{\text{H}}{\text{C}} = \text{O}$ – безбарвний газ з неприємним запахом

(лікарняний або аптечний), важчий за повітря, легко розчинний у воді. Він подразнює слизові оболонки людини, дихальні шляхи, вражає центральну нервову систему. Обумовлює запах відпрацьованих газів, особливо у дизелів. Формальдегід – надзвичайно небезпечна, швидкодіюча клітинна отрута, канцероген.

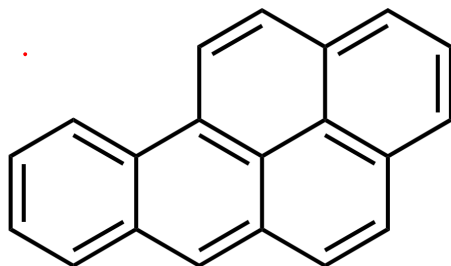
Акролеїн CH₂ = CH – CH = O – ненасичений альдегід акрилової кислоти, безбарвний отруйний газ із запахом підгорілого жиру. Канцероген, мутаген, лакриматор (викликає сльозотечу).

Оцтовий альдегід CH₃ – $\underset{\text{H}}{\text{C}} = \text{O}$ – газ з різким запахом і токсичною дією

на людський організм, канцероген, ушкоджує ДНК і викликає невідповідний із загальною масою тіла розвиток м'язів, пов'язаний з порушенням білкової рівноваги організму, сприяє розвитку раку верхньої частини шлунково-кишкового тракту і печінки.

Шоста група. До неї входять завислі тверді речовини (сажа та інші дисперсні частинки (продукти зносу двигунів, аерозолі, масла, нагар тощо)), які складаються з дрібнодисперсних частинок (діаметром менше 1 мкм), здатні перебувати в підвішеному стані протягом доби. Вони складаються з різних матеріалів, включаючи неорганічну золу, кислі сульфати або нітрати, дим, що містить поліциклічні ароматичні вуглеводні, тонкодисперсний пил, залишки свинцю і азбесту.

Поліциклічні ароматичні вуглеводні відносяться до великої кількості органічних сполук, хімічна структура яких складається з двох і більше бензенових кілець. Найбільш широко відома сполука – бензопірен, – речовина першого класу небезпеки:



Бензопірен – надзвичайно токсична речовина, канцероген навіть при дуже невеликих концентраціях. ГДК середньодобова в повітрі ПДК = 0,1 мкг /100 м³. Бензопірен небезпечний ще й тому, що має властивість біоаккумуляції (накопичення в організмі). В навколишньому середовищі накопичується переважно в ґрунті, менше в воді. З ґрунту надходить в тканини рослин і продовжує свій рух далі в харчовому ланцюзі.

Сьома група – сполуки сірки.

Сірка є одним з найбільш шкідливих компонентів бензину, її видалення з бензину є дуже дорогим процесом і вимагає високих технологій переробки нафти. У викидах сірка присутня у вигляді сірководню H₂S і діоксиду сірки SO₂ (сірчистий ангідрид). Значно більше сірки знаходиться в дизельних паливах в порівнянні з іншими видами палива, які використовуються на транспорті.

Сірководень (H₂S) – безбарвний газ з характерним запахом тухлих яєць.

Діоксид сірки (SO₂) – безбарвний газ з дуже різким, дратівливим запахом.

Сполуки сірки – токсичні. При короткочасному вдиханні визивають подразнюючу дію, викликають кашель, сльозотеча, нудоту, блювоту.

Восьма група – свинець та його сполуки, які містяться при використанні етилованого бензину, що має в своєму складі присадку – тетраетилсвинець Pb(CH₃CH₂)₄ (дуже мала концентрація), що підвищує октанове число. Це дуже ефективна присадка, але дуже токсична, особливо для дітей. Доведено, що навіть низькі рівні свинцю в організмі дітей приводять до істотного зниження розумового розвитку. В даний час ця присадка заборонена.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія : підручник / Н. В. Романова. – Київ ; Ірпінь : ВТФ «Перун», 1998. – 480 с.
2. Глинка Н. Л. Общая химия : учебник / Н. Л. Глинка. – Л. : Химия, 1987. – 704 с.
3. Курс общей химии : учебник / [под ред. Н. В. Коровина]. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – Москва : Высш. шк., 1990. – 446 с.
4. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия : учебник / Н. С. Ахметов. – М. : Высш. шк., 1988. – 640 с.
5. Угай Я. А. Общая химия : учебник / Я. А. Угай. – М. : Высш. шк., 1989. – 480 с.
6. Основи загальної хімії : підручник / [В. С. Телегус та ін.]. – Львів : Світ, 2000. – 424 с.
7. Кириченко В. І. Загальна хімія : навч. посібник / В. І. Кириченко. – Київ : Вища шк., 2005. – 639 с.
8. Карапетьянц М. Х. Общая и неорганическая химия: учебник / М. Х. Карапетьянс, С. И. Дракин. – М. : Высш. шк., 1981. – 632 с.
9. Мітрясова О. П. Хімія. Загальна хімія. Хімія докільця: навч. посібник / О. П. Мітрясова. – Київ : Видавн. дім «Професіонал», 2009. – 336 с.
10. Жуков А. П. Основы металловедения и теории коррозии: ученик / А. П. Жуков, А. И. Малахов. – М. : Высш. шк., 1991 – 168 с.
11. Хімія: навч. посіб. [Слободяник М. С. та ін.]; за ред. М. С. Слободяник. – Київ : Либідь, 2003. – 352 с.
12. Иванов В. Г. Органическая химия : учебник / В. Г. Иванов, В. А. Горленко, О. Н. Гева. – М. : «Мастерство», 2003. – 624 с.
13. Джирард Дж. Е. Основы химии окружающей среды : пер. с англ. / Дж. Е. Джирард. – М. : Физматлит, 2008. – 640 с.

Навчальне видання

ПАНАЙОТОВА Тетяна Дмитрівна,
МУРАЄВА Ольга Олексіївна

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни

«ХІМІЯ»

*(для студентів 1 курсу денної та заочної форм навчання,
спеціальностей 263 – Цивільна безпека, 263 – Охорона праці,
275 – Транспортні технології)*

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарової*

План 2016, поз. 80 Л

Підп. до друку 06. 12. 2016 р.
Друк на ризографі
Зам. №

Формат 60 * 84/16
Ум. друк. арк. 4,8
Тираж 50 пр.

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002
Електронна адреса: rectorat@kname.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:
ДК № 5328 від 11.04.2017 р.