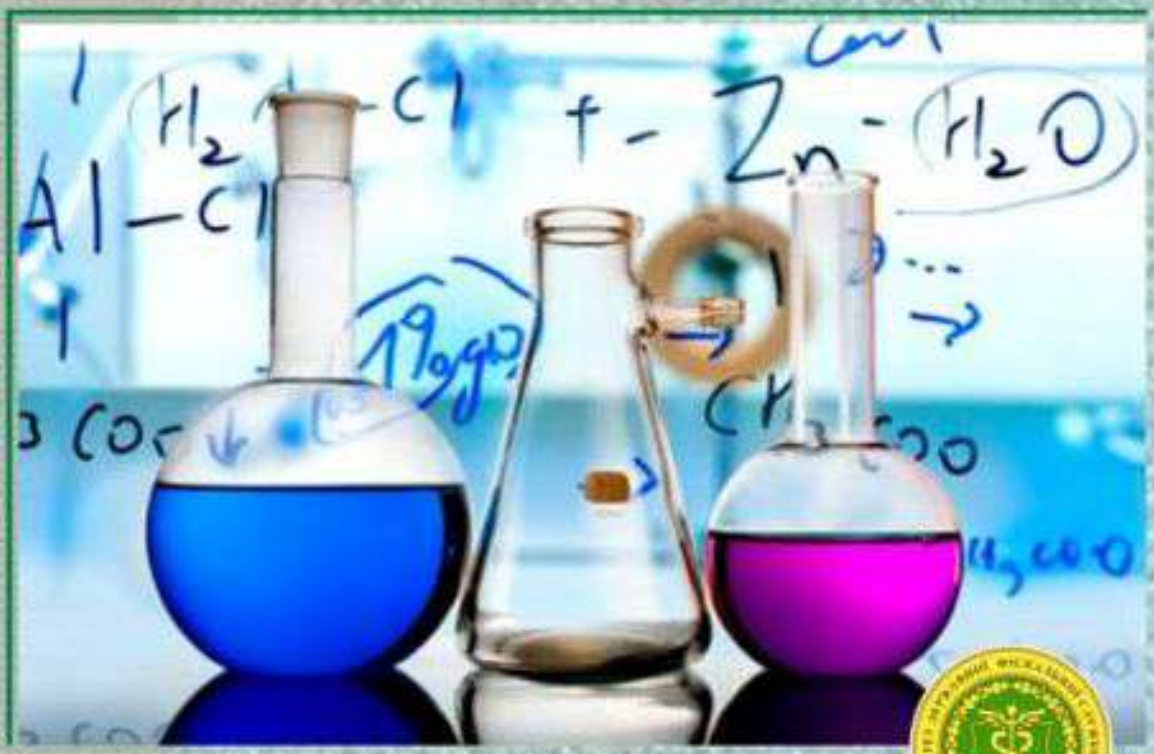
НА ДОПОМОГУ СТУДЕНТУ УДФСУ

Н. Л. Авраменко

ХІМІЯ



СЕРІЯ «НА ДОПОМОГУ СТУДЕНТУ УДФСУ»

Серію «На допомогу студенту УДФСУ» засновано 2016 року.

Редакційна колегія:
Пашко П. В., д.е.н. (голова)
Шевчук О. А., д.е.н. (заступник голови)
Топчій В. В., д.ю.н.
Мацелюх Н. П., д.е.н.
Кужелєв М. О., д.е.н.
Швабій К. І., д.е.н.
Горбовий А. Ю., д.т.н.
Чмелюк В. В., к.ю.н.
Малинський І. Й., к.н.фіз.вих.
Шевчук В. А., к.ю.н.

У СЕРІЇ «НА ДОПОМОГУ СТУДЕНТУ УДФСУ» ВИЙШЛИ ДРУКОМ:

2016

«Методичні основи спеціальної фізичної та технічної підготовки студентів за розділом «Легка атлетика»

«Самостійна робота студента як одна з форм впливу на функціональну, фізичну та психологічну підготовленість»

«Організація роботи командира механізованого взводу»

«5.45-мм автомати Калашникова (АК-74, АКС-74, АК-74Н, АКС-74Н) та 5.45-мм ручні кулемети Калашникова (РПК-74, РПКС-74, РПК-74Н, РПКС-74Н)»

«Гранатомет підствольний ГП-25»

«Ручні гранати»

«Кулемети Калашникова – 7.62, ПК, УЖМ, ПКТ»

«Ручний протитанковий гранатомет РПГ-7»

«9-мм пістолет Макарова (ПМ)»

2017

«Вища та прикладна математика»

«Цивільний захист»

«Програмування мовою JAVA : практикум»

«Інформаційні системи і технології в юридичній практиці»

«Дослідження операцій : практикум»

«Чисельні методи»

«English for Students of Finance»

«Основи військової розвідки»

2018

«CASE-технології. Міждисциплінарне інформаційне моделювання»

«Економічна інформатика: практикум»

«Економічна теорія (політекономія, мікроекономіка, макроекономіка). Політекономія»

«Економічна теорія (політекономія, мікроекономіка, макроекономіка). Мікроекономіка»

«Економічна теорія (політекономія, мікроекономіка, макроекономіка). Макроекономіка»

«Охорона праці»

«Економіка і організація діяльності об’єднань підприємств»

«Основи християнської культури»

«Економіка підприємства»

«Фізика»

«Трудове право України»

2019

«Основи тактичної медицини»

«Аудит»

«Збірник задач. Вища та прикладна математика»

«Міжнародні розрахунки та валютні операції»

«Підготовка озброєння механізованого взводу до бойового застосування»

«Контролінг в управлінні підприємством»

«Актуальні питання судової експертизи (у питаннях і відповідях)»

«Інноваційний менеджмент»

«Організація навчальних занять з фізичного виховання за методом колового тренування»

«Теорія судових доказів (у таблицях і схемах)»

«Статистика»

«Фінансовий менеджмент проектів і програм»

«Ручний протитанковий гранатомет РПГ-7 (РПГ-7Д)»

«Організація роботи командира механізованого відділення»

«Психологія управління»

«Deutsch und Wirtschaft»

«Основи тактичної підготовки працівників правоохоронних органів»

«Основи кінології»

«Моделювання систем»

«UML. Уніфікована мова моделювання інформаційних систем»

«Історія держави і права України»

«Економічна теорія»

2020

«Хімія»

УНІВЕРСИТЕТ ДЕРЖАВНОЇ ФІСКАЛЬНОЇ СЛУЖБИ УКРАЇНИ

СЕРІЯ «НА ДОПОМОГУ СТУДЕНТУ УДФСУ»
Заснована 2016 року

Н. Л. Авраменко

Хімія

Навчальний посібник

Ірпінь
2020

УДК 54(075.8)

ББК 24.1я73
А21

Рекомендовано до друку Вченою радою
Університету державної фіскальної служби України
(протокол № 12 від 28 листопада 2019 року)

Рецензенти:

Ромашко Т. П., к.х.н., доцент, завідувач кафедри біотехнології та хімії Полтавської державної аграрної академії;

Сагайдак І. С., к.т.н., доцент, доцент кафедри товарознавства та техногенно-екологічної безпеки Університету ДФС України.

Авраменко Н. Л.

А 21 Хімія : навч. посібник / Н. Л. Авраменко. – Ірпінь : Університет державної фіскальної служби України, 2020. – 274 с. – (Серія «На допомогу студенту УДФСУ»; т. 61).

ISBN 978-966-337-555-7

У навчальному посібнику розглядаються основи загальної хімії, класи неорганічних та органічних сполук, їх тривіальні та систематичні назви, методи синтезу, фізичні та хімічні властивості, а також застосування.

Видання буде корисним для підготовки здобувачів першого (бакалаврського) рівня освіти за спеціальністю 076 «Підприємництво, торгівля та біржова діяльність».

УДК 54(075.8)
ББК 24.1я73

© Авраменко Н. Л., 2020
© Університет державної фіскальної служби України, 2020

ISBN 978-966-337-555-7

Зміст

Передмова 8
РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ 9
1.1. Основні терміни, поняття та закони хімії
як базис методів аналізу речовин 9
1. Атомно-молекулярне вчення в хімії 9
2. Основні закони в хімії 15
3. Періодичний закон та періодична система елементів
Д.І. Менделєєва. 22
4. Принципи заповнення атомних орбіталей електронами.
Електронні формули. 29
Питання для самоконтролю.....33
1.2. Класифікація, методи добування, застосування,
фізичні та хімічні властивості оксидів. 35
1. Означення, номенклатура та класифікація оксидів. 35
2. Основні оксиди.....36
3. Кислотні оксиди. 37
4. Амфотерні оксиди.....38
5. Методи добування оксидів.....39
Питання для самоконтролю.....40
1.3. Класифікація, методи добування, застосування,
фізичні та хімічні властивості кислот.....41
1. Означення, номенклатура та класифікація кислот.....41
2. Добування кислот.....42
3. Хімічні властивості кислот 43
Питання для самоконтролю.....44
1.4. Класифікація, методи добування, застосування,
фізичні та хімічні властивості гідроксидів.....46
1. Означення, номенклатура та класифікація основ.....46
2. Добування основ 46
3. Хімічні властивості основ 47
4. Амфотерні гідроксиди 48
Питання для самоконтролю.....49
1.5. Класифікація, методи добування, застосування,
фізичні та хімічні властивості солей.....51

1. Означення, номенклатура та класифікація солей. 51
2. Добування солей 53
3. Хімічні властивості солей 54
4. Зв'язок між класами неорганічних сполук 60
Питання для самоконтролю 61
1.6. Властивості гідрогену та його сполук 63
1. Загальна характеристика гідрогену 63
2. Методи добування гідрогену 66
3. Хімічні властивості гідрогену та його сполук 67
Питання для самоконтролю 71
1.7. Хімія лужних металів 73
1. Загальна характеристика лужних металів 73
2. Добування, властивості і застосування лужних металів 74
3. Гідроксиди лужних металів. 79
4. Солі лужних металів 79
Питання для самоконтролю 81
1.8. Хімія елементів II А групи 83
1. Загальна характеристика елементів
головної підгрупи II групи 83
2. Властивості і застосування елементів
головної підгрупи II групи 86
3. Оксиди та гідроксиди елементів
головної підгрупи II групи 90
4. Солі елементів головної підгрупи II групи 92
Питання для самоконтролю *94*
1.9. Хімія елементів III групи 95
1. Бор та його сполуки 95
2. Алюміній та його сполуки 97
3. Галій, індій, талій та їх сполуки 106
Питання для самоконтролю 108
1.10. Хімія елементів IV групи 110
1. Карбон та його характеристика 110
2. Силіцій та його характеристика 115
3. Германій, станум, плюмбум: добування та властивості 119
Питання для самоконтролю 122

1.11. Метали VIII групи періодичної системи 124
1. Загальна характеристика елементів
побічної підгрупи VIII групи 124
2. Добування і фізичні властивості металів родини феруму..... 125
3. Хімічні властивості металів родини феруму 130
4. Добування і фізичні властивості платинових металів 136
5. Хімічні властивості платинових металів..... 138
Питання для самоконтролю..... 141
1.12. Хімія елементів I–II B групи періодичної системи..... 143
1. Мідь та її сполуки 143
2. Срібло, золото та їх сполуки..... 145
3. Цинк та його сполуки 149
Питання для самоконтролю..... 150

РОЗДІЛ 2. ОРГАНІЧНА ХІМІЯ..... 152
2.1. Теоретичні аспекти органічної хімії 152
1. Теорія хімічної будови органічних сполук О. Бутлерова 152
2. Класифікація органічних сполук..... 157
3. Номенклатура 159
Питання для самоконтролю..... 162
2.2. Насичені вуглеводні 163
1. Алкани: означення, гомологічний ряд,
номенклатура та фізичні властивості..... 163
2. Добування алканів 168
3. Хімічні властивості та застосування алканів..... 168
4. Циклоалкани 170
Питання для самоконтролю..... 174
2.3. Етиленові вуглеводні. Алкени..... 175
1. Означення, гомологічний ряд, будова,
номенклатура, фізичні властивості 175
2. Методи добування алкенів..... 178
3. Хімічні властивості алкенів 179
4. Дієнові вуглеводні. Алкадієни..... 181
Питання для самоконтролю..... 184
2.4. Ацетиленові вуглеводні. Алкіни 186
1. Означення, будова, номенклатура, фізичні властивості..... 186

2. Методи добування алкінів 187
3. Хімічні властивості алкінів 188
Питання для самоконтролю 190
2.5. Ароматичні вуглеводні. Бензени 191
1. Будова ароматичних вуглеводнів 191
2. Добування бензену 192
3. Хімічні властивості бензину 193
Питання для самоконтролю 194
2.6. Спирти 196
1. Означення, номенклатура, класифікація та фізичні властивості одноатомних спиртів 196
2. Хімічні властивості спиртів 198
3. Метанол і етанол 199
4. Загальні методи добування спиртів 200
5. Багатоатомні спирти 201
Питання для самоконтролю 203
2.7. Феноли 205
1. Номенклатура, гомологічний ряд, ізомерія фенолів 205
2. Способи добування фенолів 205
3. Фізичні властивості та хімічні властивості фенолу 206
Питання для самоконтролю 210
2.8. Альдегіди та кетони 211
1. Номенклатура, гомологічний ряд, ізомерія оксосполук 211
2. Способи добування оксосполук 213
3. Фізичні та хімічні властивості 214
Питання для самоконтролю 217
2.9. Карбонові кислоти 219
1. Монокарбонові кислоти та їх похідні 219
2. Дикарбонові кислоти 223
3. Карбонові кислоти ароматичного ряду 224
Питання для самоконтролю 227
2.10. Естери. Жири 229
1. Естери 229
2. Жири 231
Питання для самоконтролю 233

2.11. N-вмісні органічні речовини: аміни,
амінокислоти, нітросполуки, білки 235
1. Аміни 235
2. Амінокислоти 239
3. Нітросполуки 241
4. Білки 244
Питання для самоконтролю 249
2.12. Вуглеводи 253
1. Моносахариди 253
2. Ди- та полісахариди 258
Питання для самоконтролю 262
Словник основних хімічних термінів і понять 265
Список рекомендованих джерел 271

ПЕРЕДМОВА

У підготовці фахівців зі спеціальності 076 «Підприємництво, торгівля та біржова діяльність» однією з ключових компетенцій є здатність визначати та оцінювати характеристики товарів і послуг у підприємницькій, торговельній, біржовій діяльності, що неможливо без викладання фундаментальної дисципліни «Хімія», оскільки вона є апогеєм вивчення товарознавчих дисциплін, на яких студенти проводять товарознавчу експертизу різних товарних груп.

Відомо, що основу продовольчих і непродовольчих товарів становлять речовини. Вивчення основ загальної, неорганічної та органічної хімії сприяє розумінню взаємозв'язків між хімічним складом, фізико-хімічними властивостями сировини і матеріалів та товарознавчими характеристиками виробів з них, дозволяє забезпечити правильне зберігання і транспортування споживчих товарів, формує теоретичну базу і практичні навички для проведення якісного і кількісного аналізу продукції.

Зміст цього навчального посібника спрямований на формування у студентів системи спеціальних хімічних знань про властивості сировини та матеріалів і речовин, що входять до їх складу, хімічні та фізико-хімічні методи дослідження складу та якості сировини та матеріалів, можливі шляхи їх перетворення в товари.

Структура спрямована на знання основних класів неорганічних та органічних сполук; класифікацію та їх назв згідно з вимогами міжнародної номенклатури; розуміння основних хімічні понять, фізичних та хімічних властивостей елементів та сполук відповідно до законів хімії, періодичної системи елементів, рівняння хімічних реакцій.

РОЗДІЛ 1
ЗАГАЛЬНА ТА НЕОРГАНІЧНА ХІМІЯ

1.1. Основні терміни, поняття та закони хімії як базис методів аналізу речовин

План

1. Атомно-молекулярне вчення в хімії.
2. Основні закони в хімії.
3. Періодичний закон та періодична система елементів Д. І. Менделєєва.
4. Принципи заповнення атомних орбіталей електронами. Електронні формули.

1. Атомно-молекулярне вчення в хімії

Атомно-молекулярне вчення розвинув і вперше застосував у хімії великий російський учений М. В. Ломоносов. Основні положення цього вчення викладено у праці “Елементи математичної хімії” (1741) та інших. Сутність учення Ломоносова можна звести до таких положень.

1. Усі речовини складаються з “корпускул” (так Ломоносов називав молекули).

2. Молекули складаються з “елементів” (так Ломоносов називав атоми).

3. Частинки – молекули й атоми – перебувають у безперервному русі. Тепловий стан тіла є результатом руху його частинок.

4. Молекули простих речовин складаються з однакових атомів, молекули складних речовин – з різних атомів.

Атомно-молекулярне вчення в хімії остаточно утвердилося лише в середині XIX ст. На Міжнародному з’їзді хіміків у м. Карлсруе в 1860 р. було прийнято визначення понять “молекула” й “атом”.

Молекула – це найменша частинка даної речовини, що має її хімічні властивості. Хімічні властивості молекули визначаються її складом і хімічною будовою.

Атом – це найменша частинка хімічного елемента, що входить до складу молекул простих і складних речовин. Хімічні властивості елемента визначаються будовою його атома. Звідси випливає означення атома, що відповідає сучасним уявленням: ***атом*** – це електронейтральна частинка, що складається з позитивно зарядженого атомного ядра і негативно заряджених електронів.

Згідно із сучасними уявленнями з молекул складаються речовини в газуватому і пароподібному станах. У твердому стані з молекул складаються тільки речовини, кристалічна решітка яких має молекулярну структуру, наприклад органічні речовини, неметали (за незначним винятком), оксид карбону (IV), вода. Більшість твердих неорганічних речовин не мають молекулярної структури: їх решітка складається не з молекул, а з інших частинок (іонів, атомів); вони існують у вигляді макротіл (кристал хлориду натрію, друза кварцу, шматочок міді тощо). Не мають молекулярної структури солі, оксиди металів, алмаз, кремній, метали.

Хімічний зв'язок між молекулами речовин з молекулярною структурою менш міцний, ніж між атомами, тому температури їх плавлення і кипіння порівняно низькі. У речовин з немолекулярною структурою хімічний зв'язок між частинками досить міцний, тому температури їх плавлення і кипіння високі.

Сучасна хімія вивчає властивості мікрочастинок (атомів, молекул, іонів тощо) і макротіл.

Розміри молекул становлять 10^{-10} – 10^{-7} м, тобто це досить малі частки. Маса окремої молекули має мале значення. Так, маса молекули води дорівнює 2,895 х 10^{-26} кг. Маса атома має мале значення. Наприклад, маса атома водню дорівнює 1,67 х 10^{-27} кг.

Молекули складаються з атомів, які з'єднані між собою хімічними зв'язками, в певній послідовності та певним чином орієнтовані в просторі. Число атомів у молекулах становить від двох до кількох тисяч. Склад молекули – це важлива характеристика молекули та речовини. Він описується хімічними

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

Між молекулами є відстані. Вони обумовлені агрегатним станом: у газах – 10^{-8}–10^{-7} м, у рідких і твердих речовинах – 10^{-10} м.

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

Кількісною характеристикою молекул є відносна молекулярна маса.

Але не всі речовини складаються з молекул. Молекулярну будову мають більшість органічних та частина неорганічних речовин, наприклад прості речовини (азот, кисень, озон, фтор, хлор, бром, йод), складні – галогеніди, сульфіди, гідриди неметалів і безводні неорганічні кислоти. Більшість неорганічних речовин (основні оксиди, луги, солі) складаються з іонів. Носієм хімічних властивостей речовини є умовні частки, що відображають стехіометричний склад речовини асоціати іонів, наприклад NaCl, KOH, K_2SO_4, які не є молекулами. Тому не можна застосовувати поняття “молекула” щодо речовини з іонною будовою.

Атом – це система, що складається з елементарних часток – протонів, нейтронів та електронів. Протони та нейтрони розміщені в ядрі (центральна частина атома), радіус якого становить 10^{-14}–10^{-15} м. Електрони утворюють електронну оболонку, розміри якої визначають розміри атома. Позитивний заряд ядра, який відповідає числу протонів, дорівнює негативному заряду електронної оболонки, що визначається числом електронів. Тому атом електронейтральний.

Атоми – хімічно неподільні частки. Вони зберігаються під час хімічних реакцій – не зникають і не утворюються знову. Атоми руйнуються в процесі ядерних реакцій. Під час хімічних реакцій може змінюватися будова електронної оболонки атома (утворюються іони, змінюються ступені окислення атомів). Одночасно руйнуються одні комбінації атомів, утворюються інші, тобто

відбуваються перегрупування атомів у нові речовини. Хімічні реакції є особливим видом руху атомів – хімічною формою руху матерії.

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

Атоми, що мають однаковий заряд ядра, належать певному хімічному елементу. Вони виявляють однакові хімічні властивості. Атоми одного й того ж хімічного елемента можуть мати різні маси внаслідок явища ізотропії. Тому в періодичній системі вказано середню атомну масу елемента.

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

Атоми позначаються хімічними знаками (символами).

Хімічний елемент – вид атомів з однаковим зарядом ядра, вид атомів, що характеризується певною сукупністю властивостей.

Елемент є складовою частиною речовини. Прості й складні речовини – це форми існування хімічних елементів. Кожний елемент має назву та хімічний символ.

Основною кількісною характеристикою елемента є заряд ядра його атомів, що збігається з порядковим номером елемента в періодичній системі.

За хімічними властивостями розрізняються елементи з металічними та неметалічними властивостями, а також родини лужних металів, лужноземельних металів, лантаноїдів, заліза, платини, халькогенів, галогенів, інертних елементів (благородних газів).

За походженням виділяють природні та штучні елементи.

Природні – це елементи, що існують у природі в складі простих або складних сполук (елементи №№ 1–94 в періодичній системі).

Штучні – це елементи, одержані під час перебігу ядерних реакцій (елементи з № > 94).

Окрему групу складають радіоактивні елементи. До них належать елементи, ізотопи яких радіоактивні. Це елементи з порядковими номерами 43, 62, 84–110.

За поширенням у природі хімічні елементи поділяють на поширені та розсіяні або рідкісні. Найбільш поширеними є кисень (47 % маси земної кори), кремній (29,5 %), алюміній (8,05 %) і залізо (4,65 %).

Усі речовини за складом поділяються на прості та складні.

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

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

Налічується більше 500 простих речовин і більше 7 млн складних. Прості речовини можуть мати молекулярну і немолекулярну – атомну або металічну будову.

Складні речовини мають молекулярну і немолекулярну – іонну або металічну будову.

Алотропія – явище існування хімічного елемента у вигляді двох або кількох простих речовин, різних за властивостями.

Такі речовини називають алотропними формами або модифікаціями елементів. Відмінності властивостей алотропних модифікацій обумовлені різним числом атомів у молекулі або різною структурою кристалів. Завдяки явищу алотропії число простих речовин більше ніж хімічних елементів.

Атомна одиниця маси – це сучасна позасистемна одиниця вимірювання атомних та молекулярних мас (позначається а.о.м.). Вона є однією дванадцятою часткою маси атома ізотопу вуглецю ^{12}C.

Маса атома цього ізотопу, що дорівнює 19,93 х 10^{-27} кг, прийнята за 12 а.о.м. З цього виходить, що:

1 а.о.м. = 19,93 х 10^{-27}кг/12 = 1,66 х 10^{-27}кг, або 1,66 х 10^{-24} г.

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

Відносна атомна маса позначається символом A_r Індекс r – перша буква англійського слова relativ, що означає відносний.

Відносна молекулярна маса – фізична величина, що визначається відношенням маси молекули до однієї дванадцятої частки маси атома ізотопу вуглецю ^{12}C.

Відносна молекулярна маса позначається символом M_r.

M_r – безрозмірна величина, позасистемна одиниця її вимірювання – а.о.м.

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

Кількість речовини – фізична величина, що визначається числом часток – структурних елементів речовини: молекул, атомів, іонів, іонних асоціатів. Вона позначається латинським символом n або грецьким ν. Одиницею її вимірювання є моль.

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

Стала Авогадро – одна з фундаментальних фізичних сталих, пов'язана з атомною одиницею маси (добуток чисельних значень сталої Авогадро та атомної одиниці маси дорівнює одиниці, завдяки цьому чисельні значення відносних молекулярних та молярних мас збігаються).

Тому моль – це кількість речовини, що містить $6{,}02 \times 10^{23}$ структурних елементів речовини (молекул, атомів, іонів).

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

Кількість речовини пов'язана з іншими величинами так:

$$n = m/M;\ n = N/N_A;\ n = V/V_m,$$

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

Молярна маса – фізична величина, що визначається відношенням маси речовини до кількості речовини, яка їй відповідає.

Молярна маса позначається через M. Визначальне рівняння:

$$M = m/n,$$

де m – маса речовини; n – кількість речовини.

Одиницею вимірювання є кг/моль (в СІ), г/моль (в інших). Чисельне значення молярної маси речовини, виміряної в г/моль$^{-1}$, дорівнює чисельному значенню відносної молекулярної маси.

Молярний об'єм – фізична величина, що визначається відношенням об'єму речовини до відповідної кількості речовини.

Вона позначається через V_m. Визначальне рівняння:

$$V_m = V/n,$$

де V – об'єм речовини; n – кількість речовини.

Одиниця вимірювання в СІ м^3 / моль, в інших системах – л/моль. Молярний об'єм речовини, на відміну від молярної маси, не є постійною величиною для цієї речовини. Він залежить від її агрегатного стану та умов – тиску і температури. У хімії найчастіше використовують молярний об'єм газу за нормальних умов, який є постійною величиною для усіх газів і дорівнює $V_{m\ н.у.}$ = 0,0224 м^3/ моль = 22,4 л/моль (нормальні умови – тиск $p_н$ = 101 325 Па =101,325 кПа , температура $T_н$ = 273,15 К, або 0°С).

2. Основні закони в хімії

Розглянемо в світлі атомно-молекулярного вчення основні закони хімії: збереження маси речовини, сталості складу, об'ємних відношень і закон Авогадро. Ці закони підтверджують атомно-молекулярне вчення – основу нової хімії. У свою чергу, атомно-молекулярне вчення пояснило основні закони хімії.

Закон збереження маси речовини вперше сформулював у 1748 р. М. В. Ломоносов. Пізніше (1756 р.) він експериментально обґрунтував цей закон. Сучасне формулювання закону таке:

маса речовин, що вступають у хімічну реакцію, дорівнює масі речовин, що утворюються внаслідок реакції.

Незалежно від Ломоносова цей закон сформулював у 1789 р. французький хімік А. Лавуазьє. Він також одержав експериментальні докази закону, вивчивши багато реакцій окиснення металів.

Закон збереження маси речовини можна пояснити з погляду атомно-молекулярного вчення так: під час хімічних реакцій атоми не зникають і не можуть виникнути з нічого; загальна кількість атомів залишається сталою до і після реакції. Наприклад, під час

взаємодії двохатомних молекул водню і хлору має утворитися стільки молекул хлороводню, щоб кількість атомів гідрогену і хлору залишилася такою, що дорівнює двом, тобто дві молекули:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl.$$

І оскільки атоми мають сталу масу, не змінюється і маса речовин до і після реакції.

Закон збереження маси речовини М. В. Ломоносов пов'язував із законом збереження енергії (кількості руху). Він розглядав ці закони в єдності як загальний закон природи і сформулював його (1748 р.) так:

"Усі переміни в натурі, які трапляються, такого суть стану, що скільки чого в одного тіла віднімається, стільки додається до іншого. Так, якщо десь убуде трохи матерії, то примножиться в іншому місці. Сей загальний природний закон сягає і в самі правила руху: бо тіло, що рухає своєю силою інше, стільки само її у себе втрачає, скільки передає іншому, котре від нього рух дістає". Нова хімія бере початок з праць М. В. Ломоносова – відкриття закону збереження маси речовини, розвитку і застосування в хімії атомно-молекулярного вчення, сучасна хімія – з відкриття періодичного закону і періодичної системи елементів Д. І. Менделєєвим.

Отже, закон збереження маси речовини і закон збереження енергії – це два боки одного закону природи – закону вічності матерії та її руху.

Сучасна наука підтвердила погляди М. В. Ломоносова. Взаємозв'язок маси і енергії (його розглядають у фізиці) виражається рівнянням Ейнштейна:

$$E = m \cdot c^2,$$

де E – енергія; m – маса; c – швидкість світла у вакуумі.

Закон збереження маси речовини дає матеріальну основу для складання рівнянь хімічних реакцій. Спираючись на нього, можна робити розрахунки за хімічними рівняннями.

До основних законів хімії належить ***закон сталості складу***: ***кожна чиста речовина, незалежно від способу її добування, завжди має сталий якісний і кількісний склад.***

Розглянемо, наприклад, склад оксиду карбону (IV) (вуглекислого газу) CO_2. Він складається з карбону і оксигену (якісний склад). Вміст карбону в CO_2 27,27 %, оксигену – 72,73 % (кількісний склад). Добути вуглекислий газ можна кількома способами: синтезом з карбону і оксигену, із оксиду карбону (II) і оксигену, дією кислот на карбонати тощо. В усіх випадках чистий оксид карбону (IV) матиме зазначений вище склад незалежно від способу його добування.

Атомно-молекулярне вчення дає змогу пояснити закон сталості складу. Оскільки атоми мають сталу масу, то й масовий склад речовини в цілому сталий.

Закон сталості складу вперше сформулював французький учений-хімік Ж. Пруст у 1808 р. Він писав: “Від одного полюса Землі до іншого сполуки мають однаковий склад і однакові властивості. Жодної різниці немає між оксидом феруму з Південної півкулі і Північної. Малахіт із Сибіру має той самий склад, що й малахіт з Іспанії. У всьому світі є лише одна кіновар”.

У цьому формулюванні закону, як і в наведеному вище, визначається сталість складу сполуки незалежно від способу її добування і місцезнаходження.

Розвиток хімії показав, що поряд зі сполуками сталого складу існують сполуки змінного складу. За пропозицією М. С. Курнакова, перші було названо дальтонідами (на честь англійського хіміка і фізика Дж. Дальтона), другі – бертолідами (на честь французького хіміка К. Бертолле, який передбачив такі сполуки). Склад дальтонідів виражається простими формулами із цілими стехіометричними індексами, наприклад H_2O, HCl, CCl_4, CO_2. Склад бертолідів змінюється і не відповідає стехіометричним відношенням. Наприклад, склад оксиду урану (IV) звичайно зображають формулою UO_3. Насправді ж він має склад від $UO_{2,5}$ до UO_3. Оксид ванадію (II), залежно від умов добування, може мати склад від $VO_{0,9}$ до $VO_{1,3}$. Під час взаємодії цирконію з азотом утворюється нітрид цирконію. Крім складу ZrN, існують нітриди $ZrN_{0,59}$, $ZrN_{0,69}$, $ZrN_{0,74}$ і $ZrN_{0,89}$. Бертоліди трапляються серед оксидів, гідридів, сульфідів, нітридів, карбідів (сполуки з

карбоном), силіцидів (сполуки із силіцієм) та інших неорганічних речовин, що мають кристалічну структуру.

У зв'язку з наявністю сполук змінного складу сучасне формулювання закону сталості складу слід уточнити.

Склад сполук з молекулярною структурою, тобто таких, що складаються з молекул, є сталим незалежно від способу добування. А склад сполук з немолекулярною структурою (з атомною, іонною і металічною решітками) не є сталим і залежить від умов добування.

Наприклад, склад оксиду ванадію (II) залежить від температури і тиску кисню, що застосовується під час синтезу. Слід також враховувати ізотопний склад елементів: звичайна вода, наприклад, містить 11,19 % гідрогену, а важка вода – 20 %.

Закон об'ємних відношень. Оскільки гази є найпростішим об'єктом для дослідження, то їх властивості й реакції між газуватими речовинами вивчено найповніше.

Французький учений Ж. Л. Гей-Люссак встановив закон об'ємних відношень:

об'єми газів, що вступають у реакцію за однакових умов (температура і тиск), відносяться між собою як прості цілі числа.

Наприклад, 1 л хлору сполучається з 1 л водню, утворюючи 2 л хлороводню; 2 л оксиду сульфуру (IV) сполучаються з 1 л кисню, утворюючи 2 л оксиду сульфуру (VI).

Цей закон дав змогу італійському вченому А. Авогадро припустити, що молекули простих газів (водню, кисню, азоту, хлору та інших) складаються з двох однакових атомів. Під час сполучення водню з хлором їх молекули розпадаються на атоми, а останні утворюють молекули хлороводню. Але оскільки з однієї молекули водню і однієї молекули хлору утворюються дві молекули хлороводню, то й об'єм останнього має дорівнювати сумі об'ємів вихідних газів, тобто:

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl.$$

Отже, об'ємні відношення легко пояснюються, якщо виходити з уявлення про двохатомність молекул простих газів (H2,

Cl_2, O_2, N_2 та інші). Це є, у свою чергу, доказом двохатомності молекул цих речовин.

Вивчення властивостей газів дало змогу А. Авогадро висунути гіпотезу, яка згодом була підтверджена дослідними даними, а тому названа законом Авогадро:

в однакових об'ємах різних газів за однакових умов (температура і тиск) міститься однакова кількість молекул.

Із закону Авогадро випливає важливий наслідок: за однакових умов 1 моль будь-якого газу займає однаковий об'єм. Цей об'єм можна обчислити, якщо відома маса 1 л газу. За нормальних умов, тобто за температури 273 К (0°С) і тиску 101 325 Па (1 атм), маса 1 л водню дорівнює 0,09 г, молярна маса його дорівнює 1,008 · 2 = 2,016 г/моль. Тоді об'єм, що його займає 1 моль водню, дорівнює:

2,016 (г/моль)/0,09 (г/л) = 22,4 л/моль.

За цих самих умов маса 1 л кисню дорівнює 1,429 г; молярна маса – 32 г/моль. Тоді об'єм дорівнює:

32 (г/моль)/1,429 (г/л) = 22,4 л/моль.

Це означає, що за нормальних умов 1 моль різних газів займає об'єм, що дорівнює 22,4 л. Цей об'єм називається молярним об'ємом газу[1].

Молярний об'єм газу – це відношення об'єму речовини до кількості цієї речовини:

$$Vm=V/n.$$

[1] Точне значення (22,41383 ± 0,0 070) л/моль.

де V_m – молярний об'єм газу (позначення одиниці м /моль або л/моль); V – об'єм речовини системи; n – кількість речовини системи. Приклад запису: V_m газу (н. у.) =22,4 л/моль.

У 1860 р. на Міжнародному з'їзді хіміків у м. Карлсруе вчення Авогадро дістало загальне визнання. З'їзд дав сильний поштовх розвитку атомно-молекулярного вчення, який став особливо бурхливим після відкриття Д. І. Менделєєвим періодичного закону хімічних елементів.

На основі закону Авогадро визначають молярні маси газуватих речовин. Чим більша маса молекул газу, тим більша маса одного й того самого об'єму газу. В однакових об'ємах газів за

однакових умов міститься однакове число молекул, а значить і молів газів. Відношення мас однакових об'ємів газів дорівнює відношенню їх молярних мас:

$$m_1 : m_2 = M_1 : M_2,$$

де m_1 – маса певного об'єму першого газу; m_2 – маса такого самого об'єму другого газу; M_1, M_2 – молярні маси відповідно першого і другого газів.

Відношення маси певного об'єму одного газу до маси такого самого об'єму іншого газу (взятого за однакових умов) називається густиною першого газу за другим (позначається літерою D):

$$M_1 / M_2 = D,$$

звідки $M_1 = M_2D$.

Звичайно густину газу визначають відносно найлегшого газу – водню (позначають DH2). Молярна маса водню дорівнює 2,016 г/моль або наближено 2 г/моль. Тому матимемо:

$$M = 2D_{H_2}.$$

Молекулярна маса речовини в газуватому стані дорівнює його подвоєній густині за воднем.

Часто густину газу визначають відносно повітря (Dn). Хоча повітря є сумішшю газів, все ж говорять про його середню молярну масу. Вона дорівнює 29 г/моль[1]. У цьому випадку молярна маса визначається за виразом:

$$M = 29 \cdot D_n.$$

Визначення молекулярних мас показало, що молекули простих газів складаються з двох атомів (H_2, F_2, Cl_2, Or, N_2), а молекули благородних газів – з одного атома (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn). Для благородних газів поняття "молекула" й "атом" рівноцінні. Однак молекули деяких інших простих речовин складаються з трьох і більше атомів, наприклад молекули озону O_3, фосфору P_4, пари сірки за невисоких температур S_8.

На основі закону Авогадро здійснюють різні розрахунки – обчислення об'єму, маси, густини газів за нормальних умов, молярної маси газуватих речовин, а також відносної густини газів.

Для розв'язування розрахункових хімічних задач, пов'язаних з газуватими речовинами, часто доводиться використовувати

газові закони, що вивчаються в шкільному курсі фізики. Не розглядаючи їх тут детально, запишемо лише формулювання та формули, необхідні для розрахунків.

Закон Бойля-Маріотта: за сталої температури об'єм даної кількості газу обернено пропорційний тиску, під яким він перебуває. Звідси:

$$p \cdot V = const,$$

де p – тиск; V – об'єм газу.

Об'єднаний газовий закон Бойля-Маріотта і Гей-Люссака:

Закон Гей-Люссака: за сталого тиску зміна об'єму газу прямо пропорційна температурі, тобто:

$$V/T = const,$$

де T – температура в кельвінах (К).

$$pV/T = const.$$

Ця формула звичайно застосовується для обчислення об'єму газу за даних умов, якщо відомий його об'єм за інших

Середню молярну масу повітря легко обчислити, якщо врахувати, що повітря складається приблизно з 4 об'ємів азоту (молярна маса 28 г/моль) і 1 об'єму кисню (молярна маса 32 г/моль), тобто $4N_2 + O_2$. Тоді: M/n=(4*28 + 1*32)/ (4+1)= 28,8 г/моль (заокруглено 29 г/моль).

Якщо здійснюється перехід від нормальних умов (або до нормальних умов), то цю формулу записують так:

$$p \cdot V/ T = p_0 \cdot V_0/ T_0$$

де p_0, V_0, T_0 – відповідно тиск, об'єм і температура газу за нормальних умов (p_0 = 101 325 Па, T_0 = 273 К).

Якщо відома маса або кількість газу, а потрібно обчислити його об'єм, або навпаки, використовують ***рівняння Менделєєва-Клапейрона:***

$$p \cdot V = n \cdot R \cdot T,$$

або

$$p \cdot V = (m/M) \cdot RT,$$

де n – кількість речовини газу, моль; m – маса, г; M – молярна маса газу, г/моль; R – універсальна газова стала. R = 8,31 Дж/(моль • К).

3. Періодичний закон та періодична система елементів Д. І. Менделєєва

Відкриття Д. І. Менделєєвим періодичного закону і побудова ним періодичної системи елементів – це результат його тривалої й напруженої наукової роботи. Періодичний закон і періодична система елементів – значне досягнення хімічної науки, основа сучасної хімії.

За головну характеристику атома під час побудови періодичної системи було взято його атомну масу. У своїй праці "Основи хімії" Д. І. Менделєєв писав: "Маса речовини є саме такою властивістю її, від якої повинні залежати всі інші властивості... Тому ближче або природніше шукати залежність між властивостями і подібністю елементів, з одного боку, і атомними їх вагами (масами) – з іншого".

Попередники Д. І. Менделєєва (Й. Деберейнер, Д. Ньюлендс, Лотар Майєр та інші) порівнювали між собою тільки подібні елементи, а тому і не змогли відкрити періодичний закон. На відміну від них Д. І. Менделєєв виявив періодичну зміну властивостей елементів залежно від зміни значень їх атомних мас, порівнюючи між собою несхожі природні групи елементів. На той час були відомі такі групи елементів, як, наприклад, галогени, лужні та лужноземельні метали. Д. І. Менделєєв виписав і зіставив елементи цих груп, розмістивши їх у порядку зростання значень атомної маси.

"У цих трьох групах видно суть справи, – писав Д. І. Менделєєв. – Галогени мають меншу атомну вагу (масу), ніж лужні метали, а останні – меншу, ніж лужноземельні". Отже, в безперервному ряду елементів, розміщених у порядку зростання атомної маси, слідом за флуором мають стояти натрій і магній, за хлором – калій і кальцій, за бором – рубідій і стронцій, за йодом – цезій і барій. Безперервний ряд елементів можна зобразити так:

...F, Na, Mg, ...Cl, K, Ca, ... Br, Rb, Sr, ... l, Cs, Ba

19 23 24 35,5 39 40 80 85 87 127 133 137

Звідси видно, що різка зміна властивостей під час переходу від галогену до лужного металу і зменшення основних властивостей під час переходу від лужного металу до лужноземельного

періодично повторюється, “якщо ці елементи розмістити в порядку за величиною їх атомної ваги” . Ця періодична зміна властивостей елементів виявляється незалежно від того, скількох елементів немає в ряду між магнієм і хлором, кальцієм і бромом, стронцієм і йодом.

З’ясувалося, що і форми сполук елементів також періодично повторюються. Наприклад, оксид літію має вигляд Li_2O. Аналогічну форму оксиду мають елементи, що повторюють властивості літію: натрій, калій, рубідій, цезій – Na_2O, K_2O, Rb_2O, Cs_2O.

Усе це дало змогу Д. І. Менделєєву відкритий ним закон назвати “законом періодичності” і сформулювати його так: “Властивості простих тіл, а також форми і властивості сполук елементів перебувають у періодичній залежності (або, висловлюючись алгебраїчно, утворюють періодичну функцію) від величини атомних ваг елементів. Відповідно до цього закону і складена періодична система елементів”, яка об’єктивно відбиває періодичний закон. Весь ряд елементів, розміщених у порядку зростання атомних мас, Д. І. Менделєєв розділяє на періоди. Всередині кожного періоду закономірно змінюються властивості елементів (наприклад, від лужного металу до галогену). Розміщуючи періоди так, щоб виділити подібні елементи, Д. І. Менделєєв створив періодичну систему хімічних елементів. При цьому в кількох елементів було виправлено атомні маси, а для 29 ще не відкритих елементів залишено порожні місця (прочерки).

Періодична система елементів є графічним (табличним) зображенням періодичного закону.

Дата відкриття закону і створення першого варіанта періодичної системи – 1 березня 1869 р. Над удосконаленням періодичної системи елементів Д. І. Менделєєв працював до кінця життя. На основі періодичного закону і періодичної системи Д. І. Менделєєв дійшов висновку про існування нових, не відкритих ще на той час елементів; властивості трьох з них він детально описав і дав їм умовні назви – екабор, екаалюміній і екасиліцій. Властивості кожного елемента Д. І. Менделєєв визначив, виходячи із властивостей атомоаналогів. Так він називав елементи, що

оточують цей елемент у періодичній системі. Атомна маса елемента, наприклад магнію, обчислювалась як середнє арифметичне атомних мас атомоаналогів, тобто: $n(H_2)/n(Al) = 3/2$.

Такими простими прийомами користувався Д. І. Менделєєв для визначення ряду фізичних властивостей передбачених елементів.

Передбачення Д. І. Менделєєва блискуче підтвердилися. Усі три елементи були ще за життя Д. І. Менделєєва відкриті, а передбачені властивості їх точно збіглися з властивостями, визначеними експериментально. Це зумовило загальне визнання періодичного закону.

“Описано було мною три елементи, – писав Д. І. Менделєєв в “Основах хімії”, – екабор, екаалюміній і екасиліцій, і не минуло двадцяти років, як я вже мав величезну радість бачити всі три відкритими і названими від тих трьох країн, де знайдено рідкісні мінерали, що їх містять, і де їх відкрито: галій, скандій та германій”.

Галій відкрив Лекок де Буабодран у 1875 р., скандій – Л. Ф. Нільсон у 1879 р. і германій – К. А. Вінклер у 1886 р. У 1883 р. чеський учений Б. Ф. Браунер довів, що атомна маса телуру дорівнює не 128, а 125, як випливає із закону періодичності. Цих учених Д. І. Менделєєв вважав “справжніми стверджувачами періодичного закону”.

Останнім часом відомо понад 500 варіантів зображення періодичної системи: це різні форми передачі періодичного закону. Першим варіантом системи елементів, запропонованим Д. І. Менделєєвим 1 березня 1869 р., був так званий варіант довгої форми. У цьому варіанті періоди розмістилися в один рядок. У грудні 1870 р. він опублікував другий варіант періодичної системи – так звану коротку форму. У цьому варіанті періоди розділяються на ряди, а групи – на підгрупи (головну і побічну).

У нашій країні найпоширеніший варіант короткої форми періодичної системи як більш компактний. Однак його суттєвий недолік – поєднання в одній групі несхожих елементів, тобто велика відмінність властивостей елементів головних і побічних підгруп. Це деякою мірою “затушовує” періодичність властивостей елементів й ускладнює користування системою. Тому

останнім часом почали застосовувати, особливо з навчальною метою, варіант довгої форми періодичної системи Д. І. Менделєєва. Основний недолік цього варіанта – розтягнутість, некомпактність (частина клітинок системи пусті). Щоб зробити її компактнішою, часто виносять лантаноїди із шостого й актиноїди із сьомого періодів, розміщуючи їх під системою окремо. Такий варіант іноді називають напівдовгим.

Короткий варіант періодичної системи складається з періодів, рядів і груп. Розглянемо його дещо детальніше.

У періодичній системі по горизонталі є 7 періодів (позначені римськими цифрами), з них I, II, III називаються малими, а IV, V, VI, VII – великими. У першому періоді розташовано 2 елементи, у другому і третьому – по 8, в четвертому і п'ятому – по 18, у шостому – по 32, в сьомому (незавершеному) – 21 елемент. Кожний період, за винятком першого, розпочинається лужним металом і закінчується благородним газом (VII період – незавершений).

Усі елементи періодичної системи пронумеровано в тому порядку, в якому вони йдуть один за одним. Номери елементів називаються порядковими, або атомними, номерами.

Елементи II і III періодів Д.І. Менделєєв назвав типовими. Властивості їх закономірно змінюються від типового металу до благородного газу. Закономірно змінюються в періодах і форми сполук елементів. Періодичності форм сполук Д. І. Менделєєв надав великого значення. У системі 10 рядів (позначені арабськими цифрами). Кожний малий період складається з одного ряду, кожний великий період – з двох рядів: парного (верхнього) і непарного (нижнього). У парних рядах великих періодів (четвертому, шостому, восьмому і десятому) розташовані тільки метали, і властивості елементів у ряду зліва направо змінюються слабко. В непарних рядах великих періодів (п'ятого, сьомого і дев'ятого) властивості елементів у ряду зліва направо змінюються як у типових неметалів.

Основною ознакою, за якою елементи великих періодів поділяють на два ряди, є ступінь їх окиснення (за часів Менделєєва – валентність). Їх однакові значення двічі повторюються в періоді зі ростанням атомних мас елементів. Наприклад, в IV періоді ступені

окиснення елементів від K до Mn змінюються від +1 до +7, потім іде тріада Fe, Co, Ni (це елементи парного ряду), після чого спостерігається таке саме зростання ступенів окиснення в елементів від Cu до Br (це елементи непарного ряду). Те саме бачимо в останніх великих періодах, за винятком VII, який складається з одного (парного) ряду. Двічі повторюються у великих періодах і форми сполук елементів.

У VI періоді відразу ж за лантаном розташовуються 414 елементів з порядковими номерами 58–71, що називаються лантаноїдами. Лантаноїди вміщено окремо внизу таблиці, а в клітинці зірочкою зазначена послідовність їх розташування в системі: La – Lu. Хімічні властивості лантаноїдів подібні. Наприклад, усі вони є реакційноздатними металами, реагують з водою з утворенням гідроксиду і водню. Звідси, що в лантаноїдів значно виражена горизонтальна аналогія.

У VII періоді 14 елементів з порядковими номерами 90–103 становлять родину актиноїдів. Їх також розміщують окремо – під лантаноїдами, а у відповідній клітинці двома зірочками зазначена послідовність їх розміщення в системі: Ac – Lr. Однак, на відміну від лантаноїдів, горизонтальна аналогія в актиноїдів виражена слабко. Вони у своїх сполуках виявляють більше різних ступенів окиснення. Наприклад, ступінь окиснення актинію +3, а урану +3, +4, +5 і +6. Вивчення хімічних властивостей актиноїдів складне внаслідок нестійкості їх ядер.

Слово “лантаноїди” означає “подібні до лантану”, а “актиноїди” – “подібні до актинію”. Іноді їх називають лантанідами й актинідами, що означає “ті, що йдуть за лантаном”, “ті, що йдуть за актинієм”.

У періодичній системі по вертикалі розміщено вісім груп (позначені римськими цифрами). Номер групи пов’язаний із ступенем окиснення елементів, який вони виявляють у сполуках. Як правило, вищий позитивний ступінь окиснення елементів дорівнює номеру групи. Винятком є флуор – його ступінь окиснення дорівнює –1; купрум, аргентум, аурум виявляють ступені окиснення +1, +2 і +3; серед елементів VIII групи ступінь окиснення +8 відомий тільки для осмію, рутенію і ксенону.

У VIII групі розміщені благородні гази. Раніше вважалося, що вони не здатні утворювати хімічні сполуки. Проте це не підтвердилося. У 1962 р. було добуто першу хімічну сполуку благородного газу – тетрафторид ксенону XeF_4. Нині хімія благородних елементів швидко розвивається.

Кожна група поділяється на дві підгрупи – головну і побічну, що в періодичній системі підкреслюється зміщенням одних елементів вправо, а інших – вліво. Головну підгрупу складають типові елементи (елементи II і III періодів) і подібні до них за хімічними властивостями елементи великих періодів. Побічну підгрупу складають тільки метали – елементи великих періодів. VIII група відрізняється від інших. Крім головної підгрупи гелію, вона містить три побічних підгрупи: підгрупу феруму, підгрупу кобальту і підгрупу ніколу.

Хімічні властивості елементів головних і побічних підгруп значно відрізняються. Наприклад, у VII групі головну підгрупу складають неметали F, Cl, Br, l, At, побічну – метали Mn, Tc, Re. Отже, підгрупи об’єднують найбільш подібні між собою елементи.

Усі елементи, крім гелію, неону й аргону, утворюють оксиди; існує всього 8 форм оксидів. У періодичній системі їх часто зображують загальними формулами, розміщеними під кожною групою в порядку зростання ступеня окиснення елементів: R_2O, RO, R_2O_3, RO_2, R_2O_5, RO_3, R_2O_7,RO_4, де R – елемент даної групи. Формули вищих оксидів стосуються всіх елементів групи (головної і побічної), крім тих випадків, коли елементи не виявляють ступеня окиснення, що дорівнює номеру групи.

Елементи головних підгруп, починаючи з IV групи, утворюють газуваті гідриди. Форм таких сполук 4. Їх також зображують загальними формулами в послідовності RH_4, RH_3, RH_2, RH. Формули гідридів розташовуються під елементами головних підгруп і стосуються тільки їх.

Властивості елементів у підгрупах закономірно змінюються: зверху вниз посилюються металічні властивості і послаблюються неметалічні. Очевидно, металічні властивості найбільше виражені у францію, потім – у цезію; неметалічні – у флуору, потім – в оксигену.

Довга форма періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва також містить 7 періодів і 18 груп. Групи нумеруються римськими цифрами з літерами А або В. Лантаноїди, як і актиноїди, називають родиною і не відносять до якої-небудь групи.

Періодичність геометричних і енергетичних характеристик атомів. ***Зміна радіусу атомів***. Атоми і йони не мають певних меж, тому виміряти абсолютні розміри атомів неможливо. За радіус вільного атома можна прийняти теоретично розраховане положення головного максимуму густини зовнішніх електронних хмар. Це так званий *орбітальний радіус*. *Ефективні радіуси* визначалися з експериментальних даних за між'ядерними відстанями в молекулах і кристалах. Орбітальний радіус є ближчим до істинного розміру атома, ніж ефективний.

Зміна орбітальних і ефективних атомних радіусів елементів носить періодичний характер: *в періодах орбітальні атомні радіуси зі збільшенням заряду ядра (Z) зменшуються*.

Найбільше зменшення радіусів спостерігається у ряді р-елементів. У межах кожного ряду найбільший орбітальний радіус має лужний метал, а найменший – атоми благородних газів (порівняйте: r_{Li} = 0,159 нм; r_{Ne} = 0,032 нм).

У рядах d – і f-елементів зменшення радіусів носить назву d– і f стиснення. На відміну від зменшення радіусів р-елементів воно не таке помітне, оскільки йде заповнення електронами внутрішніх рівнів (порівняйте: r_{Sc} = 0,157 нм; r_{Zn} = 0,107 нм).

У підгрупах радіуси в основному збільшуються внаслідок зростання числа енергетичних рівнів n.

Найбільша зміна радіусів, як і в періодах, спостерігається в групах s – і р-елементів, а у d-елементів радіуси електронних аналогів V і VI періодів під впливом лантаноїдного стискування практично однакові, що визначає близькість властивостей цих елементів і знаходження в природі в одних породах.

4. Принципи заповнення атомних орбіталей електронами. Електронні формули

Стійкому (незбудженому) стану багатоелектронного атома відповідає такий розподіл електронів по атомних орбіталях, за якого енергія атома є мінімальною.

Заселення електронами атомних орбіталей (АО) відбувається згідно з принципом найменшої енергії, принципом Паулі і правилом Хунда.

Принцип найменшої енергії вимагає, щоб електрони заселяли АО в порядку збільшення їх енергії (*максимуму стійкості системи відповідає мінімум її енергії*). Найнижчим за енергією є перший, найближчий до ядра енергетичний рівень з n = 1.

Енергія підрівня, яка визначається формою орбіталі за одного і того ж значення, n зростає в такому порядку: енергія ns-підрівня < np < nd < nf. Зниженою енергією і відповідно особливою стійкістю характеризується конфігурація інертного газу ns^2 і ns^2np^6 (октет).

Порядок заповнення електронами атомних орбіталей визначається правилом Клечковського (правило n+ l):

– заповнення електронних підрівнів зі збільшенням порядкового номера атома елемента відбувається від меншого значення (n + l) до більшого значення (n + l);

– за рівних значень (n + l) заповнюються спочатку енергетичні підрівні з меншим значенням n.

Послідовність заповнення енергетичних рівнів і підрівнів є такою:

1s→ 2s→2p→ 3s→3p→ 4s→ 3d→ 4p→5s→ 4d→5p→ 6s→ ($5d^1$) → 4f →5d→ 6p →7s→ ($6d^1$) →5f→6d→7p.

Принцип Паулі: в атомі не може бути двох електронів, що характеризуються однаковим набором 4-х квантових чисел. Тому на одній орбіталі може міститися лише два електрони з антипаралельними спінами ($m_s = \pm 1/2$). Звідси ємність s-орбіталей – два, p-орбіталей – шість, d-орбіталей – десять і f-орбіталей – чотирнадцять електронів.

Розміщення електронів по атомних орбіталях в межах одного енергетичного рівня визначається правилом **Хунда** (Гунда):

найменшу енергію має електронна конфігурація з максимальним спіном. Тому електрони в межах енергетичного підрівня розташовуються спочатку по одному, а потім, якщо електронів більше ніж орбіталей, то вони заповнюються вже двома електронами так, щоб сумарний їх спін був максимальним.

Наприклад, якщо на p-орбіталях три електрони, то вони розташовуються так: ↓ ↓ ↓ і сумарний спін $\Sigma m_s = 3/2$, а не так: ↑↓ ↓ –, $\Sigma m_s = ½$.

У записі електронних формул (чи конфігурацій), відповідно до наведених правил, перша цифра означає енергетичний рівень n, буква після неї – підрівень, а показник степеня – число електронів на цьому підрівні. Наприклад, електронна формула атома літію – $1s^22s^1$, карбону – $1s^22s^22p^2$, хлору – $1s^22s^22p^63s^23p^5$.

Періодична система побудована таким чином, що заселення нового енергетичного рівня співпадає з початком нового періоду. Номер періоду співпадає з номером зовнішнього валентного шару.

Перший період. У ньому всього два елементи, у яких заселяється 1 рівень – гідроген (1H $1s^1$) і Гелій (2He $1s^2$).

Другий період. У елементів другого періоду на зовнішньому енергетичному рівні (n = 2) – два підрівні (одна s – і три p- орбіталі). Тому після двох s-елементів – літію $_3$Li $1s^22s^1$ і берилію $_4$Be $1s^22s^2$ – з'являються шість p-елементів від бору $_5$B $1s^22s^22p^1$ до неону $_{10}$Ne $1s^22s_22p^6$. Число елементів в другому періоді – 8 – відповідає максимально можливому числу електронів на другому енергетичному рівні (два s – плюс шість p-електронів).

У третьому періоді заповнюється третій енергетичний рівень, що складається з 3s-, 3p, – і 3d-підрівнів. Проте в ньому всього вісім елементів – електронних аналогів другого періоду: два s- ($_{11}$Na $3s^1$ і $_{12}$Mg $3s^2$) і шість p- елементів від алюмінію (Al) до аргону (Ar). Благородний газ аргон $_{18}$Ar$3s^23p^6$ завершує третій період, таким чином, п'ять d-орбіталей (ℓ = 2) третього енергетичного рівня залишаються незаселеними.

Четвертий період. У калію і кальцію електрони заселяють s-орбіталь четвертого енергетичного рівня: $_{19}$K $3d^04s^1$ і $_{20}$Ca $3d^04s^2$. У наступних після кальцію елементів від скандію до цинку

заповнюється 3d-підрівень. Енергія заселеної 3d-орбіталі, відповідно до її положення, є нижчою за енергію 4s-орбіталі й істотно нижчою за енергію 4p-орбіталі.

Таким чином, 3d-орбіталь, що належить 3-му енергетичному рівню, починає заселятися лише в IV періоді, тобто з відставанням на 1 період. Відповідно 4d-орбіталь заселятиметься в 5 періоді, 5d-орбіталь – у шостому, 6d-орбіталь – у сьомому. Елементи, у яких заповнюються внутрішні d-підрівні, утворюють вставні декади і називаються d-елементами.

В атомів таких елементів, як хром і купрум спостерігається проскакування (провал) одного 4s-электрона на 3d-підрівень: $_{24}Cr\ 3d^5 4s^1$, $_{29}Cu\ 3d^{10} 4s^1$, що пояснюється як пониженням енергії d-підрівня, так і прагненням до утворенням стійких наполовину і повністю заповнених електронних конфігурацій відповідно d^5 і d^{10}.

Усі 3d-елементи – метали з нижчим ступенем окиснення +2, що проявляється за рахунок зовнішніх s-електронів. Нижчий ступінь окиснення 3d-елементів стабілізується в періоді зліва направо (Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}), тоді як стійкість їх сполук у вищому ступені окиснення знижується в тому ж напрямі.

Утворення катіонів d-елементів пов'язане з втратою передусім ***зовнішніх*** ns-електронів і тільки тоді (n – 1) d-електронів. Наприклад:

$$_{22}Ti \cdot 3d^2 4s^2 \xrightarrow{-1\,\bar{e}} Ti^{2+} \cdot 3d^2 \xrightarrow{-1\,\bar{e}} Ti^{3+} \cdot 3d^1$$

$$_{25}Mn \cdot 3d^5 4s^2 \xrightarrow{-2\,\bar{e}} Mn^{2+} \cdot 3d^5 \xrightarrow{-2\,\bar{e}} Mn^{4+} \cdot 3d^3$$

Після десяти d-елементів у четвертому періоді з'являються 4p-елементи від Галію $_{31}Ga\ 3d^{10} 4s^2 4p^1$ до криптону $_{36}Kr\ 3d^{10} 4s^2 4p^6$. ***Заповнений десятьма електронами попередній 3d-підрівень у них є невалентним***. Незаселеними залишаються 4d – і 4f-підрівні. Усього в четвертому періоді 18 елементів.

У п'ятому періоді розміщені також 18 елементів – електронних аналогів елементів 4 періоду: два – 5s-, десять – 4d -(39 – 48) і шість – 5p- (49 – 54) елементів. Проте в електронних конфігураціях, ступенях окиснення, що проявляються, і властивостях 3d- і 4d-елементів разом зі схожістю спостерігаються деякі відмінності через наявність в останніх вакантного 4f-підрівня.

Це стабілізує 4d-підрівень (зменшує міжелектронну взаємодію) і призводить до провалу на нього електронів з 5s-орбіталі в усіх (крім технецію $_{43}Tc$ $4d^5 4f^0 5s^2$) d-елементів 5 періоду, починаючи з ніобію. У Nb, Mo, Ru, Rh, Ag з 5s – на 4d-орбіталь переходить один s-електрон, а у паладію відразу обидва: $_{46}Pd$ $4d^{10}4f^0 5s^0$. арґентум, що розміщений за паладієм, $_{47}Ag$ $5s^1$ і кадмій $_{48}Cd$ $4d^{10}5s^2$ – останні з 4d-елементів. Шість 5p-елементів від індію до ксенону (49 – 54) є електронними аналогами p-елементів попередніх періодів. П'ятий період завершується p-елементом ксеноном $_{54}Xe$ $4d^{10}5s^2 5p^6$; в той же час залишаються вакантними 4f-, 5d-, і 5f-підрівні.

Аналізуючи послідовність заповнення електронами енергетичних рівнів, можна зробити такі висновки:

1. Номер періоду співпадає зі значенням головного квантового числа зовнішнього енергетичного рівня.

2. Початок кожного періоду співпадає з початком нового енергетичного рівня.

3. Кожен період розпочинається з двох s-елементів.

4. Кожен період (крім першого) завершується шістьма p-елементами.

5. Заповнення s- і p-орбіталей відбувається на зовнішньому валентному рівні, який збігається з № періоду.

6. d-підрівень заповнюється з відставанням на 1 період (3d – в 4-му періоді, 4d – в п'ятому, 5d – в шостому і так далі).

7. d-елементи в ПС завжди передують p-елементам.

8. f-підрівень заповнюється з відставанням на 2 періоди (4f – у шостому, 5f – в сьомому періоді).

9. f-елементи в періодичній системі розташовуються перед d- елементами.

10. Енергії (n – 2) f-, (n – 1)d – і ns-підрівнів є приблизно однаковими і завжди меншими за енергію p-підрівня.

11. У першому періоді розташовані два елементи. У другому – 8 елементів (два s – і шість p-елементів, №/№ 3 – 10). У третьому – 8 елементів (два s – і шість p-елементів, №/№ 11 – 18). У четвертому – 18 елементів (два s-, шість p- і десять d-елементів, №/№ 19–36). У п'ятому – 18 елементів (два s-, шість

p- і десять d-елементів, №/№ 37-54). У шостому – 32 елементи (два s-, шість p-, десять d – і 14 f – елементів, №/№ 55-86). Сьомий період є незавершеним.

Питання для самоконтролю

1. Сформулюйте основні положення атомно-молекулярного вчення.

2. Дайте визначення основних термінів і понять у хімії: атом, молекула, хімічний елемент, проста речовина, складна речовина.

3. Яку валентність проявляють елементи в сполуках: KCl, CaH_2, HF, CH_4, Al_2S_3, MgS, Ba_3S_2?

4. Розрахуйте відносні молекулярні (формульні) маси для:

а) $H_4P_2O_7$;

б) $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$;

в) $K_4[Fe(CN)_6]$.

5. Розрахуйте молярні маси (г/моль) для:

а) бензену C_6H_6;

б) калій перманганату $KMnO_4$;

в) пентагідрату купрум (II) сульфату $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

6. Де міститься більше атомів: у 5 г заліза чи в 3 л гелію (н.у.)?

7. Сформулюйте періодичний закон Д. І. Менделєєва.

8. Як змінюються властивості елементів в Періодичній системі Д. І. Менделєєва?

9. Яку кількість речовини становить азот масою 14 г? Яку масу мають $8 \cdot 10^{22}$ його молекул?

10. Зразок газу при 0 ^{0}C займає об’єм 22,4 л. Який об’єм він займатиме:

а) при 25 ^{0}C;

б) 50 ^{0}C;

в) 100 ^{0}C (тиск газу залишається сталим)?

15. Водяна пара при 100 ^{0}C і тиску $1{,}013 \cdot 10^5$ Па займає об’єм 200 см^3 . Приведіть її об’єм до н.у.

16. Визначте молярну масу газу, якщо його зразок масою 0,750 г при 20 ^{0}C і 0,989·105 Па займає об’єм 4,62 л. Назвіть газ.

17. Який тиск утворюють $5 \cdot 10^{13}$ молекул ідеального газу в об’ємі 1 мл при 0 0С?

18. Напишіть електронні конфігурації атомів елементів 7 групи.

1.2. Класифікація, методи добування, застосування, фізичні та хімічні властивості оксидів

План

1. Означення, номенклатура та класифікація оксидів.
2. Основні оксиди.
3. Кислотні оксиди.
4. Амфотерні оксиди.
5. Методи добування оксидів.

1. Означення, номенклатура та класифікація оксидів

Оксидами EL_2O_n називаються складні речовини, до яких входять два елементи, один з яких оксиген, в ступені окиснення –2.

Майже всі хімічні елементи утворюють оксиди. І досі ще не добуто оксиди трьох елементів – благородних газів: гелію, неону й аргону.

Назви оксидів. Згідно з міжнародною номенклатурою[1] назви оксидів утворюють з латинського кореня назви елемента з більшою відносною електронегативністю із закінченням -ид і української назви елемента з меншою відносною електронегативністю (табл. 2.2) у родовому відмінку. Якщо ж елемент утворює кілька оксидів, то в їх назвах зазначається ступінь окиснення елемента римською цифрою в дужках відразу після назви. Наприклад,

H_2O – оксид гідрогену (вода);

FeO – оксид феруму (II);

Fe_2O_3 – оксид феруму (III);

P_2O_3 – оксид фосфору (III);

P_2O_5 – оксид фосфору (V);

P_4O_6 – гексаоксид тетрафосфору;

P_4O_{10} – декаоксид тетрафосфору; Cu_2O – оксид купруму (I).

Нині за основу прийнято номенклатуру, розроблену Міжнародною спілкою теоретичної і прикладної хімії (ІЮПАК) й адаптовану до традицій української мови. Детальніше див.: Термінологічний посібник з хімії / М. Ю. Корнілов, О. І. Білодід, О. А. Голуб. К.: ІЗМН, 1996. 256 с.

Особливу групу кисневих сполук елементів становлять пероксиди. Звичайно їх розглядають як солі пероксиду гідрогену H_2O_2, що виявляє слабкі кислотні властивості. У пероксидів атоми оксигену хімічно зв'язані не тільки з атомами інших елементів, а й між собою (утворюють пероксидну групу –O–O–). Наприклад, пероксид натрію Na_2O_2 (пероксо- – назва групи –O–O–). Потрібно вміти правильно визначати ступінь окиснення елементів у пероксидах. Так, у пероксиді барію BaO_2 ступінь окиснення барію дорівнює +2, а оксигену – –1.

Класифікація оксидів. Усі оксиди поділяються на *солетворні* та *несолетворні*. Солетворні оксиди можуть реагувати або з кислотами, або з основами (деякі – і з тими, і з тими), утворюючи солі. Несолетвірні оксиди в такі реакції за звичайних умов не вступають. До несолетворних оксидів належать N_2O, NO, CO. Солетворних оксидів надзвичайно багато. За властивостями їх поділяють на основні, кислотні та амфотерні.

2. Основні оксиди

Основними називаються такі оксиди, яким відповідають основи.

Основні оксиди утворюють тільки метали:

– лужні (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr);

– лужноземельні (Ca, Sr, Ba, Ra), магній, лантан, бісмут та інші металічні елементи невисоких ступенях окиснення (+1, +2).

Приклади основних оксидів: Na_2O, MgO, CaO, La_2O_3, Bi_2O_3, Cu_2O, Ag_2O, MnO, FeO тощо. Тип хімічного зв'язку у цих сполуках переважно йонний. Усі основні оксиди за звичайних умов – тверді речовини.

Розглянемо хімічні властивості основних оксидів.

1. Оксиди лужних і лужноземельних металів взаємодіють з водою.

Це реакції сполучення, а їх продуктами є розчинні у воді основи (луги):

$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$;

$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$.

1. Основні оксиди взаємодіють з кислотами з утворенням солі і води:

$CaO + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H2O$;

$3MnO + 2H_3PO_4 \rightarrow Mn_3(PO4)_2 + 3H2O$.

Основний оксид + кислота → сіль + вода.

2. Основні оксиди взаємодіють з кислотними і амфотерними оксидами з утворенням солей:

$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$;

$BaO + Cl_2O_7 \rightarrow Ba(ClO_4)_2$;

$K_2O + P_2O_5 \rightarrow 2KPO_3$; або $3K_2O + P_2O_5 \rightarrow 2K_3PO_4$;

$Na_2O + Cr_2O_3 \rightarrow 2NaCrO_2$; або $3Na_2O + Cr_2O_3 \rightarrow 2Na_3CrO_3$.

3. Оксиди лужних і лужноземельних металів під час сплавлення взаємодіють з амфотерними гідроксидами з утворенням солі і води:

$Na_2O + 2Al(OH)_3 \rightarrow 2NaAlO_2 + 3H_2O$

або $3Na_2O + 2Al(OH)_3 \rightarrow 2Na_3AlO_3 + 3H2O$.

3. Кислотні оксиди

Кислотними називають оксиди, яким відповідають кислоти. Тому кислотні оксиди ще називають ангідридами кислот. До них належать оксиди неметалічних елементів, а також металічних елементів у вищих ступенях окиснення: Cl_2O, Cl_2O_7, SO_2, SO_3, P_2O_3, P_2O_5, N_2O_3, NO_2, N_2O_5, CO_2, SiO_2, B_2O_3, CrO_3, Mn_2O_7.

Типом хімічного зв’язку є ковалентний полярний. Різні кислотні оксиди за звичайних умов мають неоднаковий агрегатний стан. Є тверді речовини (P_2O_5, CrO_3, Mn_2O_7), рідини (N_2O_3, SO_3) і газоподібні (CO_2, SO_2).

Найбільш характерні хімічні властивості кислотних оксидів такі:

1. Більшість кислотних оксидів взаємодіють з водою з утворенням кислот:

$SO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_3$;

$P_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HPO_3$;

$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$;

$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$.

Деякі кислотні оксиди (так звані змішані) утворюють з водою дві кислоти:

$NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$;

$Cl_2O_4 + H_2O \rightarrow HClO_2 + HClO_3$.

Деякі кислотні оксиди не взаємодіють з водою, наприклад SiO2. Оксидам B_2O_3, P_2O_3, P_2O_5, As_2O_3, SiO_2 відповідають орто- і метакислоти: HBO_2 і H_3BO_3; HPO_2 і H_3PO_3; HPO_3 і H_3PO_4; H_2SiO_3 і H_4SiO_4; $HAsO_2$ і H_3AsO_3.

2. Кислотні оксиди взаємодіють з лугами. Продуктами реакції є сіль і вода:

$SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$;

$P_2O_5 + 3Ca(OH)_2 \rightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2O$;

або $P_2O_5 + Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(PO_3)_2 + H_2O$.

3. Кислотні оксиди взаємодіють з основними і амфотерними оксидами з утворенням солей:

$CrO_3 + Na_2O \rightarrow Na_2CrO_4$;

$N_2O_5 + CaO \rightarrow Ca(NO_3)_2$;

$4NO_2 + 2CaO \rightarrow Ca(NO_3)_2 + Ca(NO_2)_2$.

4. Амфотерні оксиди

Амфотерними називаються оксиди, які залежно від умов виявляють властивості основних і кислотних оксидів. До амфотерних належать оксиди деяких металічних елементів головних підгруп (BeO, Al_2O_3), а також оксиди багатьох металічних елементів побічних підгруп (CuO, ZnO, SnO, PbO, MnO_2, Cr_2O_3, Fe_2O_3). Тип хімічного зв’язку – йонно-ковалентний. Усі амфотерні оксиди є твердими речовинами. Вони мають такі хімічні властивості:

1. Амфотерні оксиди з водою не взаємодіють. Їх гідроксиди одержують непрямим способом.

2. Амфотерні оксиди, як і основи, взаємодіють з кислотами з утворенням солей, проявляючи в цих реакціях основні властивості:

$ZnO + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2O$;

$Al_2O_3 + 3H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4)_3 + 3H_2O$

3. Амфотерні оксиди, як і кислоти, взаємодіють з основними оксидами та лугами. Ці реакції відбуваються при сплавленні:

$ZnO + Na_2O \rightarrow Na_2ZnO_2$;

$ZnO + 2NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + H2O$;

$Fe_2O_3 + K_2O \rightarrow 2KFeO_2$;

$Fe_2O_3 + 2KOH \rightarrow 2KFeO_2 + H_2O$.

У цих реакціях амфотерні оксиди проявляють кислотні властивості.

4. Амфотерні оксиди під час сплавляння з деякими солями лужних металів (наприклад содою) утворюють солі:

$Al_2O_3 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaAlO_2 + CO_2\uparrow$;

$SnO + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SnO_2 + CO_2\uparrow$.

Амфотерні оксиди Al_2O_3 і Cr_2O_3, проявляючи кислотні властивості, можуть утворювати орто- і метасолі.

5. Методи добування оксидів

Способи одержання оксидів різноманітні, але основними з них є три.

1. Безпосереднє сполучення речовини з киснем (за різних умов). Наприклад:

$C + O_2 \rightarrow CO_2\uparrow$;

$4P + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$;

$4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$.

2. Горіння складних речовин:

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2\uparrow + 2\ H_2O$;

$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$.

3. Розкладання під час нагрівання оксигеновмісних сполук: гідроксидів кислот, карбонатів, нітратів тощо. Наприклад:

$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$;

$H_2SiO_3 \rightarrow SiO_2 + H_2O$;

$CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2\uparrow$;

$2Cu(NO_3)_2 \rightarrow 2CuO + 4NO_2 + O_2\uparrow$.

Питання для самоконтролю

1. Які сполуки називаються оксидами? Назвіть загальну формулу оксидів.

2. Серед наведених оксидів назвіть йонні речовини:

P_2O_3, CI_2O_7, K_2O, BaO, SO_3.

Напишіть формули йонів, які входять до складу названих сполук.

3. Вкажіть основні та кислотні оксиди серед таких сполук:

K_2O, N_2O_3, FeO, As_2O_5, MoO_3.

Складіть хімічні формули гідроксидів (основ, кислот), що відповідають цим оксидам.

4. Напишіть формули оксидів, похідними яких є кислоти і гідроксиди:

а) HIO_3;

б) $La(OH)_3$;

в) $HClO_4$;

г) H_3BO_3;

д) H_2SeO_3;

е) $Mg(OH)_2$;

є) $HReO_4$.

5. Які сполуки називаються амфотерними? Назвіть хімічні властивості амфотерних оксидів.

6. Закінчити рівняння реакцій і урівняти їх:

$SO_2 + NaOH \rightarrow$

$Cr_2O_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow$

$SiO_2 + K_2O \rightarrow$

$Cu(OH)_2 \rightarrow$

$Li_2O + H_3PO_4 \rightarrow$

$AL_2O_3 + KOH \rightarrow$

1.3. Класифікація, методи добування, застосування, фізичні та хімічні властивості кислот

План

1. Означення, номенклатура та класифікація кислот.
2. Добування кислот.
3. Хімічні властивості кислот.

1. Означення, номенклатура та класифікація кислот

Кислоти *$H_nКЗ$* – це складні речовини, які містять один або декілька атомів гідрогену, пов'язаних з кислотним залишком. З точки зору дисоціації (розкладу на іони), кислоти дисоціюють на катіони гідрогену H^+ та аніони кислотного залишку $КЗ^{n-}$:

HCl (газ) $\rightarrow H^+$ (водн.) + Cl (водн.);

CH_3COOH (водн.) $\rightarrow H^+$ (водн.) + CH_3COO (водн.).

Як бачимо, кислоти у воді дисоціюють на іони гідрогену і кислотні залишки – аніони. Жодних інших катіонів, крім іонів гідрогену, кислоти не утворюють. Механізм дисоціації кислот: навколо полярних молекул орієнтуються диполі води і в результаті взаємодії полярні молекули перетворюються на іонні, а останні – на гідратовані іони. Числом іонів гідрогену, що утворюються кожною молекулою кислоти під час дисоціації, визначається заряд кислотного залишку (аніона). Хлоридна й нітратна кислоти утворюють тільки однозарядні кислотні залишки (Cl^- , NO_3^-), молекула сульфатної кислоти H_2SO_4 може утворювати два кислотних залишки: однозарядний (HSO^-_4) і двозарядний (SO_4^{2-}); молекула ортофосфатної кислоти може дати три кислотних залишки: одно-, дво- і тризарядний ($H_2PO^-_4$, HPO^{2-}_4 , і PO^{3-}_4).

Розрізняють кисневі і безкисневі кислоти. Як показує сама назва, перші містять оксиген (наприклад H_2SO_4, HNO_3, H_3PO_4), другі його не містять (наприклад HCl, HBr, Hl, H_2S).

Назви кислот. Назви кисневих кислот утворюються з назви неметалу додаванням у дужках ступеня окиснення:

+7 +5

$HClO_4$ – хлоратна (VII) кислота; H_3ASO_4 – арсенатна кислота;

+5 +5

$HClO_3$ – хлоратна (V) кислота; HNO_3 – нітратна кислота;

+3 +3

$HClO_2$ – хлоратна (III) кислота; HNO_2 – нітритна кислота;

+1 +6

$HClO$ – хлоратна (I) кислота; H_2SO_4 – сульфатна кислота;

+4

H_2SO_3 – сульфітна кислота.

Якщо елемент з одним і тим самим ступенем окиснення утворює кілька кисневмісних кислот, то до назви кислоти з меншим вмістом кисневих атомів додають префікс мета-, при найбільшому їх числі – префікс орто-.

HBO_2 – метаборатна кислота;

HBO_3 – ортоборатна кислота;

$H_{2n}(SiO_3)_n$ – поліметасилікатна кислота;

H_4SiO_4 – ортосилікатна кислота.

Назви безкисневих кислот утворюються від назви неметалу із закінченням -о додаванням слова воднева:

HF – флуороводнева, або плавикова, або фторидна кислота;

HCl – хлороводнева, або хлоридна кислота;

HBr – бромоводнева, або бромідна кислота;

HI – йодоводнева, або йодидна кислота;

H_2S – сірководнева, або сульфідна кислота.

2. Добування кислот

1. Більшість кисневмісних кислот добувають під час взаємодії оксидів неметалів (з високим ступенем окиснення) з водою. Наприклад:

$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$; $N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$.

2. Якщо такі оксиди не розчинні у воді, то відповідні їм кислоти добувають непрямим шляхом, а саме: дією іншої кислоти (найчастіше сульфатної) на відповідну сіль. Наприклад:

$Na_2SiO_3 + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2SiO_3\downarrow$.

3. Безкисневі кислоти добувають шляхом сполучення гідрогену з неметалом з наступним розчиненням водневої сполуки у воді. Такими є:

HF, HCl, HBr, HI, H_2S;

$H_2+I_2 \rightarrow 2HI$;

$H_2+Cl_2 \rightarrow 2HCl$.

Кислоти являють собою рідини (H_2SO_4, HNO_3 та інші) або тверді речовини (H_3PO_4 та інші). Багато кислот добре розчиняються у воді. Розчини їх кислі на смак, роз'їдають рослинні і тваринні тканини, змінюють синє забарвлення лакмусу на червоне.

3. Хімічні властивості кислот

1. *Взаємодія з металами (з утворенням солі і виділенням водню)*. Наприклад:

$2HCl + Fe \rightarrow FeCl_2 + H_2 \uparrow$.

При цьому атоми металів окиснюються, а іони гідрогену відновлюються. Метали, розміщені в ряду стандартних електродних потенціалів праворуч від водню, з кислот його не витісняють.

Не виділяється водень і при взаємодії металів з концентрованими нітратною і сульфатною кислотами.

У цьому випадку відновлюються (знижують ступінь окиснення) нітроген N^{+5} і сульфур S^{+6}.

2. *Взаємодія з основними оксидами* – утвориться сіль і вода:

$H_2SO_4 + CuO \rightarrow CuSO_4 + H_2O$;

$2HCl+K_2O \rightarrow 2KCI + H_2O$.

3. *Взаємодія із основами* – реакція нейтралізації – утвориться сіль та вода:

$H_2SO_4 + 2KOH \rightarrow K_2SO_4 + 2H_2O$;

$H_2SO_3 + NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$.

4. *Взаємодія з солями*. Ці реакції можуть відбуватися як у водному розчині, так і без води.

Реакція між сіллю і кислотою можлива, якщо:

1) кислота-продукт слабша за кислоту-реагент або є нестійкою;

2) сіль-продукт менш розчинна у воді сполука, ніж сіль-реагент.

Якщо на сіль у твердому стані подіяти кислотою, то реакція відбуватиметься за умови, що кислота-продукт є леткою сполукою або розкладається. Приклади реакцій:

$Na_2S + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2S \uparrow$ (слабка кислота);

$Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HNO_3$;

$K_2ZnO_2 + 2HNO_3 \rightarrow H_2ZnO_2\downarrow + 2KNO_3$.

Якщо в останньому випадку взяти надлишок HNO3, то одержаний осад амфотерного гідроксиду розчинятиметься – відбувається реакція нейтралізації:

$K_2ZnO_2 + 4HNO_3$(надл.) $\rightarrow Zn(NO_3)_2 + 2KNO_3 + H_2O$.

Реакція між натрій хлоридом і сульфатною кислотою можлива тільки тоді, коли сіль перебуває в твердому стані:

$2NaCl$(тв.) $+ H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2HCl\uparrow$.

У водному розчині газ гідрогенхлорид не виділятиметься, бо має високу розчинність у воді.

Згідно з теорією електролітичної дисоціації всі загальні характерні властивості кислот (кислий смак, зміна забарвлення індикатора, взаємодія з основами основними оксидами, солями) зумовлені іонами гідрогену H^+, точніше іонами гідроксонію H_3O^+.

Питання для самоконтролю

1. Дайте означення кислоти. Що таке кислотний залишок?
2. За якими ознаками класифікують кислоти?
3. Невідомий метал масою 18 г замістив 1,5 г гідрогену з кислоти. Розрахуйте значення молярної маси еквівалентів металу.
4. При взаємодії 30 г ортофосфорної кислоти, що містить 25 % домішок, з розчином натрій гідроксиду одержали 25 г натрій дигідрогенфосфату. Визначте практичний вихід солі.
5. Виберіть формулу кислоти:

а) HOH; NaOH; HCl;

б) H_2SO_4; $CuSO_4$; $Cu(OH)_2$;

в) $NaNO_3$; HNO_3; NH_4NO_3.

6. Укажіть оксигеновмісні кислоти:

а) хлоридна;

б) сульфатна;

в) карбонатна;

д) сульфідна;

е) нітратна.

7. Серед наведених кислот двохосновними є:

а) сульфітна;

б) бромідна;

в) ортофосфатна;

г) силікатна;

е) фторидна.

8. Позначте формули кислот, валентність кислотних залишків яких дорівнює II:

а) HNO_3; б) HBr; в) HCl; г) H_2SO_4; д) H_3PO_4; е) H_2CO_3.

9. Позначте формулу кислоти, що є складовою природних мінеральних вод:

а) H_2SiO_3; б) H_2CO_3; в) H_2S.

10. Серед запропонованих кислот виберіть ті, молярна маса яких дорівнює 98 г/моль:

а) H_3PO_4; б) HCl; в) HNO_3; д) H_2SO_4; г) H_2CO_3.

11. Виберіть речовини, які взаємодіють з хлоридною кислотою:

а) SO_2; NaOH; HNO_3; б) CO; CO_2; MgO;

в) P_2O_5; H_3PO_4; Na_2CO_3; г) $BaCl_2$; H_3PO_4; P_2O_5.

1.4. Класифікація, методи добування, застосування, фізичні та хімічні властивості гідроксидів

План

1. Означення, номенклатура та класифікація основ.
2. Добування основ.
3. Хімічні властивості основ.
4. Амфотерні гідроксиди.

1. Означення, номенклатура та класифікація основ

Гідроксиди $Me(OH)_n$ – це складні речовини, в яких атом металу пов'язаний з однією або декількома групами ОН.

Приклади дисоціації основ точніше, із урахуванням гідратації іонів слід писати так:

$$KOH\ (к.) \rightarrow K^+\ (водн.) + OH^-\ (водн.);$$

$$NH3 \cdot H_2O \rightarrow NH^{+4}\ (водн.) + OH^-\ (водн.).$$

Основи у воді дисоціюють на іони металу (амонію у випадку гідрату аміаку) і гідроксид-іони. Жодних інших аніонів, крім гідроксид-іонів, основи не утворюють.

Назви основ. Згідно з міжнародною номенклатурою назви основ складаються із слова гідроксид і назви металу. Наприклад, NaOH – гідроксид натрію, КОН – гідроксид калію, Ca $(OH)_2$ – гідроксид кальцію. Якщо елемент утворює кілька основ, то в назві зазначається ступінь його окиснення римською цифрою в дужках: Fe $(OH)_2$ – гідроксид феруму (II), Fe $(OH)_3$ – гідроксид феруму(III).

Крім цих назв, для деяких найважливіших основ застосовуються й інші, переважно традиційні назви. Наприклад, гідроксид натрію NaOH називають їдким натром; гідроксид калію КОН – їдким калі; гідроксид кальцію $Ca(OH)_2$ – гашеним вапном, гідроксид барію $Ba(OH)_2$ – їдким баритом.

2. Добування основ

1. Розчинні у воді основи, тобто луги, добувають під час взаємодії металів або їх оксидів з водою:

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow;$$

$Na_2O + H_2O \rightarrow 2NaOH$.

2. Малорозчинні у воді основи добувають непрямим шляхом, а саме дією лугів на водні розчини відповідних солей:

$FeSO_4 + 2NaOH \rightarrow Fe(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$;

$AlCl_3 + 3NaOH \rightarrow Al(OH)_3 \downarrow + 3NaCl$.

Розчини лугів мильні на дотик. Змінюють забарвлення індикаторів: червоного лакмусу – на синій колір, безбарвного фенолфталеїну – на малиновий колір.

Луги NaOH і KOH стійкі до нагрівання. Наприклад, NaOH кипить за температури 1400°C без розкладу.

3. Хімічні властивості основ

1. Більшість основ під час нагрівання розкладаються. Наприклад:

$Cu(OH)_2 \rightarrow CuO + H_2O$;

$2Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 + 3H_2O$.

2. Під час взаємодії основ з кислотами в еквівалентних кількостях утворюються сіль і вода:

$KOH + HCl \rightarrow KCl + H_2O$;

$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$.

Взаємодія основ з кислотами називається реакцією нейтралізації. Будь-яка реакція нейтралізації зводиться до взаємодії іонів OH і H з утворенням малодисоційованого електроліту – води.

3. Луги взаємодіють з кислотними оксидами:

$2KOH + CO_2 \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$;

$2NaOH + SiO_2 \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$.

Остання реакція відбувається лише при нагріванні.

4. Луги взаємодіють з розчинами різних солей. Наприклад:

$2KOH + CuSO_4 \rightarrow Cu(OH)_2 \downarrow + K_2SO_4$.

З погляду теорії електролітичної дисоціації всі загальні лужні властивості розчинів (мильність на дотик, зміна забарвлення індикаторів, взаємодія з кислотами, кислотними оксидами, солями) зумовлені гідроксид-іонами OH^-.

4. Амфотерні гідроксиди

Амфотерними називаються такі гідроксиди, які під час дисоціації утворюють одночасно і катіони гідрогену H^+ і гідроксид-іони OH. Такими є:

$Al(OH)_3$, $Zn(OH)_2$, $Cr(OH)_3$, $Be(OH)_2$, $Ge(OH)_2$, $Sn(OH)_4$, $Pb(OH)_2$ тощо.

Тобто амфотерними називають гідроксиди, які виявляють основні і кислотні властивості залежно від умов реакції.

Амфотерні гідроксиди мають таку саму номенклатуру, що і основи. Це тверді речовини, малорозчинні у воді.

Хімічні властивості. Під дією кислот амфотерні гідроксиди проявляють основні властивості; при еквівалентних співвідношеннях утворюються середні солі:

$Zn(OH)_2 + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2O$;

$Cr(OH)_3 + 3HCl \rightarrow CrCl_3 + H_2O$.

Під дією сильних основ – лугів амфотерні гідроксиди виявляють кислотні властивості:

$Zn(OH)_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow BaZnO_2 + H_2O$.

Склад продуктів реакції амфотерних гідроксидів з лугами залежить від умов проведення реакції. Так, наведена реакція відбувається при нагріванні (сплавлянні) суміші твердих речовин.

Під час взаємодії $Zn(OH)_2$ з водним розчином $Ba(OH)_2$ утворюється координаційна сполука гідроксоцинкат, що містить у кислотному залишку гідроксильні групи замість атомів оксигену. Формула цієї солі складається так: якщо замінити кожний атом оксигену (двовалентного) в залишку ZnO_2^{2-} на дві гідроксильні групи (одновалентні), то дістанемо $Ba[Zn(OH)_4]$:

$Zn(OH)_2 + Ba(OH)_2 \rightarrow Ba[Zn(OH)_4]$.

Залежно від умов проведення реакції між гідроксидом хрому (III) і лугом можна одержати чотири різні продукти:

$Cr(OH)_3 + KOH \rightarrow KCrO_2 + 2H_2O$;

$Cr(OH)_3 + 3KOH \rightarrow K_3CrO_3 + 3H_2O$;

$Cr(OH)_3 + KOH$(розчин) $\rightarrow K[Cr(OH)_4]$;

$Cr(OH)_3 + 3KOH$(розчин) $\rightarrow K3[Cr(OH)_6]$.

Останнім часом розчинення амфотерних гідроксидів у лужних розчинах звичайно розглядається як процес утворення гідроксосолей (гідроксокомплексів).

$Al(OH)_3 + NaOH + 2H_2O \rightarrow Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$.

Експериментально доведено існування гідроксокомплексів багатьох металів: $[Zn(OH)_4]$, $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$, $[Al(OH)_6]^{3-}$ тощо. Найміцніші гідроксокомплекси алюмінію, а серед них – $[Al(OH)_4(H_2O)_2]^-$.

Такий підхід не змінює зроблених висновків: в амфотерного гідроксиду, наприклад у $Al(OH)_3$ і йому подібних у кислому середовищі рівновага зміщується в бік утворення солей алюмінію, в лужному – в бік утворення гідроксокомплексів. Очевидно, у водному розчині існує рівновага, яка точніше описується рівнянням:

$Al^{3+} + 3OH^- \rightarrow Al(OH)_3$

$Al(OH)_3 + 3H_2O \rightarrow [Al(OH)_4(H_2O)_2]^- + H^+$.

Одержання. Амфотерні гідроксиди одержують, як і нерозчинні у воді основи, під час взаємодії солей з лугами. Щоб запобігти розчиненню гідроксидів у надлишку лугів, необхідно дотримуватися молярних співвідношень. Наведемо приклади:

$Zn(NO_3)_2 + 2KOH \rightarrow Zn(OH)_2\downarrow + KNO_3$;

$Al_2(SO_4)_3 + 6NaOH \rightarrow 2Al(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$.

У надлишку розчину лугу одержані амфотерні гідроксиди розчиняються з утворенням розчинних гідроксокомплексів:

$Zn(NO_3)_2 + 4KOH$(надлишок) $\rightarrow K_2[Zn(OH)_4] + 2KNO_3$;

$Al_2(SO_4)_3 + 12NaOH$(надлишок) $\rightarrow 2Na_3[Al(OH)_6] + 3Na_2SO_4$.

Питання для самоконтролю

1. При взаємодії води з якими сполуками можна добути літій гідроксид?

2. Вкажіть формулу основи: $NaOH$; Na_2O; Na_2SO_4; CaO; $Ca(OH)_2$; $CaCl_2$; Fe_2O_3; FeO; $Fe(OH)_3$.

3. Назвіть розчинні та амфотерні гідроксиди із поданого переліку:

$Ba(OH)_2$; $Fe(OH)_2$; $Al(OH)_3$; $Cu(OH)_2$; $Mg(OH)_2$; $NaOH$; $Fe(OH)_3$; KOH; $Zn(OH)_2$.

4. Вкажіть формулу гашеного вапна:

а) $NaOH$; б) $Ca(OH)_2$; в) $Fe(OH)_2$.

5. Позначте назву речовини, формула якої $Fe(OH)_3$:

а) ферум (II) гідроксид;

б) ферум(III) оксид;

в) ферум (III) гідроксид.

6. З якими з перелічених речовин буде взаємодіяти калій гідроксид?:

а) $NaOH$; HCl; MgO;

б) H_2SO_4; $Mg(OH)_2$; Na_2O;

в) $CuCl_2$; CuO; CO_2.

7. Вкажіть гідроксид, що проявляє амфотерні властивості:

а) $Mg(OH)_2$; $Zn(OH)_2$; $Fe(OH)_2$;

б) $Al(OH)_3$; KOH; $Cu(OH)_2$;

в) $Ba(OH)_2$; $Fe(OH)_3$; $Ca(OH)_2$.

8. Позначте молярну масу їдкого натру:

а) 107г/моль;

б) 40 г\моль;

в) 56 г/моль;

г) 58 г/моль.

9. Укажіть на сполуку, молярна маса якої – 24 г/моль:

а) $NaOH$;

б) $Fe(OH)_2$;

в) $Mg(OH)_2$;

г)$LiOH$.

10. Яка з перелічених речовин за звичайних умов має бурий колір?

а) $Ca(OH)_2$;

б) $NaOH$;

в) $Fe(OH)_3$.

11. Індикатором лужного середовища є:

а) фенолфталеїн;

б) метилоранж;

в) лакмус.

12. Яка маса натрій оксиду необхідна для добування 40 моль натрій гідроксиду?

1.5. Класифікація, методи добування, застосування, фізичні та хімічні властивості солей

План

1. Означення, номенклатура та класифікація солей.
2. Добування солей.
3. Хімічні властивості солей.
4. Зв'язок між класами неорганічних сполук.

1. Означення, номенклатура та класифікація солей

Солі $Me_nКЗ_m$ – це складні речовини, в яких атоми металу пов'язані з кислотним залишком.

Рівняння їх дисоціації із урахуванням гідратації іонів слід записувати так:

$$NaCl\ (к.) \rightarrow Na^+\ (водн.) + Cl^-\ (водн.);$$

$$K_3PO_4\ (к.) \rightarrow 3K^+\ (водн.) + PO^{3-}_4\ (водн.).$$

Залежно від складу розрізняють такі типи солей: *середні, кислі, основні, подвійні і комплексні.*

Будь-яку сіль можна уявити як продукт взаємодії основи і кислоти, тобто реакції нейтралізації. Наприклад:

$$2NaOH + H_2SO_4 \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O.$$

Рівняння дисоціації середньої солі Na_2SO_4 можна записати так:

$$Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO^{2-}_4.$$

Якщо основи взято менше, ніж потрібно для повної нейтралізації сульфатної кислоти, то під час випарювання випадатимуть кристали кислої солі:

$$NaOH + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + H_2O.$$

Дисоціацію кислої солі можна виразити рівнянням:

$$KHSO_4 \rightarrow K^+ + HSO^-_4.$$

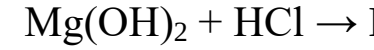
Аніон кислої солі піддається повторній дисоціації як слабкий електроліт:

$$HSO^-_4 \rightarrow H^+ + SO^{2-}_4\ .$$

Кислі солі утворюються багатоосновними кислотами. Одноосновні кислоти кислих солей не утворюють.

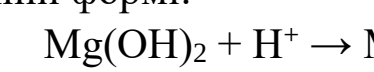
Основні солі можна уявити як продукт неповного заміщення гідроксогруп основи кислотними залишками.

Наприклад:



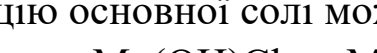
$$Mg(OH)_2 + HCl \rightarrow Mg(OH)Cl + H_2O$$

або в іонній формі:



$$Mg(OH)_2 + H^+ \rightarrow Mg(OH)^+ + H_2O.$$

Дисоціацію основної солі можна виразити рівнянням:



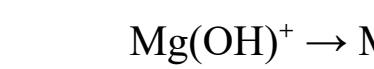
$$Mg(OH)Cl \rightarrow Mg(OH)^+ + Cl^-.$$

Катіон основної солі незначною мірою піддається подальшій дисоціації:

$$Mg(OH)^+ \rightarrow Mg^{2+} + OH^-.$$

Отже, *основні* солі утворюються багатокислотними (двох- і більше) основами. Однокислотні основи основних солей не утворюють.

Подвійні солі складаються з іонів двох різних металів і кислотного залишку. Наприклад, $KAl(SO_4)_2$, $(NH_4)2Fe(SO_4)_2$. Дисоціацію таких солей можна виразити рівняннями:



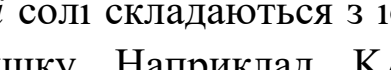
$$KAl\,(SO_4)_2 \rightarrow K^+ + Al^{3+} + 2SO^{2-}{}_4;$$

$$(NH_4)Fe(SO_4)_2 \rightarrow 2NH^+ + Fe^{2+} + 2SO^{2-}{}_4.$$

Подвійні солі дисоціюють на іони металів і кислотного залишку.

До складу комплексних солей входять складні (комплексні) іони (у формулах їх записують у квадратних дужках), які й відщеплюються під час дисоціації. Наприклад:

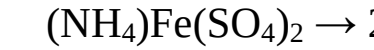
$$K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow 4K^+ + [Fe(CN)_6]^{4-};$$



$$[Ag(NH_3)_2]Cl \rightarrow [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl.$$

У свою чергу, складні (комплексні) іони мало піддаються подальшій дисоціації:

$$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightarrow Fe^{2+} + 6CN^-;$$



$$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightarrow Ag^+ + 2NH_3.$$

Отже, комплексні солі під час дисоціації спочатку відщеплюють комплексні іони, які потім піддаються вторинній дисоціації як слабкі електроліти.

Назви солей. Найпоширеніші міжнародні назви солей

Вони складаються з двох слів: назви аніона в називному відмінку і назви катіона в родовому. Число аніонів і катіонів, як правило, не зазначається. Але якщо один і той самий метал виявляє різні ступені окиснення, то його зазначають у дужках римською цифрою. Наприклад, KNO_3 – нітрат калію, $FeSO_4$ – сульфат феруму(II), $Fe_2(SO_4)_3$ – сульфат феруму(III), NaCl – хлорид натрію.

Назви кислих солей утворюються додаванням до назви аніона префікса гідро-, а якщо необхідно, то з відповідними числівниками: $NaHSO_4$ – гідросульфат натрію, KH_2PO_4 – дигідрофосфат калію.

Назви основних солей утворюють, додаючи до найменування аніона відповідної середньої солі префікс гідроксо-. $Al(OH)SO_4$ – гідроксосульфат алюмінію; $Al(OH)_2Cl$ – дигідроксохлорид алюмінію.

2. Добування солей

Солі добувають під час хімічної взаємодії сполук різних класів і простих речовин. Зазначимо найважливіші способи добування солей.

1. Реакція нейтралізації:

$$KOH + HNO_3 \rightarrow KNO_3 + H_2O.$$

2. Взаємодія кислот з основними оксидами:

$$H_2SO_4 + CuO \rightarrow CuSO_4 + H_2O.$$

3. Взаємодія кислот із солями:

$$H_2S + CuCl_2 \rightarrow CuS\downarrow + 2HCl.$$

4. Взаємодія двох різних солей:

$$Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2NaCl.$$

5. Взаємодія основ з кислотними оксидами:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O.$$

6. Взаємодія лугів із солями:

$$3KOH + FeCl_3 \rightarrow 3KCl + Fe(OH)_3\downarrow.$$

7. Взаємодія основних оксидів з кислотними:

$$CaO + SO_2 \rightarrow CaSO_3.$$

8. Взаємодія металів з неметалами:

$$2K + Cl_2 \rightarrow 2KCl.$$

9. Взаємодія металів з кислотами:

$$2Al + 6HCl \rightarrow 2AlCl_3 + 3H2\downarrow.$$

10. Взаємодія металів із солями:

$$Fe + CuSO_4 \rightarrow FeSO_4 + Cu.$$

Існують й інші способи добування солей.

Солі, за невеликим винятком, є твердими кристалічними речовинами. За розчинністю у воді їх можна поділити на розчинні, малорозчинні і практично нерозчинні.

Усі солі нітратної й ацетатної кислот розчинні у воді. Розчинні у воді солі хлоридної кислоти, крім AgCl, Hg_2Cl_2.

3. Хімічні властивості солей

Хімічні властивості солей зумовлюються їх відношенням до металів, кислот і солей.

1. У ряду стандартних електродних потенціалів кожен попередній метал витісняє наступні з розчинів їх солей. Наприклад:

$$Zn + Hg(NO_3)_2 \rightarrow Zn(NO_3)_2 + Hg.$$

2. Солі взаємодіють з лугами:

$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4.$$

3. Солі взаємодіють з кислотами:

$$CuSO_4 + H_2S \rightarrow CuS\downarrow + H_2SO_4.$$

4. Багато солей взаємодіють між собою:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + 2NaCl.$$

Під час проведення реакцій 1–4 звичайно беруть розчини солей. Реакції відбуваються до кінця лише в тому разі, якщо один з утворених продуктів виходить зі сфери реакції, тобто випадає у вигляді осаду, виходить у вигляді газу або являє собою малодисоційовану сполуку.

Досвід показує, що розчини середніх солей мають лужну, кислу або нейтральну реакцію, хоча вони і не містять ні водневих, ні гідроксильних іонів. Пояснення цьому факту слід шукати у взаємодії солей з водою. Розглянемо, наприклад, розчин ацетату

натрію CH_3COONa, що має лужну реакцію. Ацетат натрію як сильний електроліт під час розчинення у воді повністю дисоціює на іони Na^+ і CH_3COO . Останні взаємодіють з H^+- і OH^- -іонами води. При цьому іони Na^+ не можуть зв'язати іони OH^- в молекули, оскільки NaOH є сильним електролітом і наявний у розчині тільки у вигляді іонів. Тим часом ацетат-іони зв'язують іони H^+ з утворенням молекул слабкого електроліту – ацетатної кислоти, внаслідок чого нові молекули H_2O дисоціюють на H^+- і OH^- -іони. Ці процеси відбуваються доти, доки не встановиться рівновага:

$$CH3COO^- + H^+ \rightarrow CH_3COOH;$$

$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-.$$

Сумарне рівняння процесів, що відбуваються одночасно, має вигляд:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_3COOH + OH^-.$$

Це рівняння показує, що внаслідок утворення слабкого електроліту (ацетатної кислоти) іонна рівновага дисоціації води зміщується і створюється надлишок OH^- -іонів, а тому розчин набуває лужної реакції.

Взаємодія іонів солі з водою, що приводить до утворення слабкого електроліту, називається гідролізом солі.

Як показано в прикладі, розчин став лужним внаслідок гідролізу солі CH_3COONa.

Випадки гідролізу солей. Будь-яку сіль можна уявити як продукт взаємодії кислоти й основи. Так, ацетат натрію CH_3COONa утворений слабкою кислотою CH_3COOH і сильною основою NaOH, хлорид амонію NH_4Cl – слабкою основою NH_4OH і сильною кислотою HCl, CH_3COONH_4 – слабкою кислотою CH_3COOH і слабкою основою NH_4OH, а NaCl – сильною основою NaOH і сильною кислотою HCl.

1. Усі солі, утворені слабкою кислотою і сильною основою, піддаються гідролізу. Вони надають розчину лужної реакції (pH > 7).

2. Солі, утворені сильною кислотою і слабкою основою, також піддаються гідролізу. Вони надають розчину кислої реакції, як це має місце в розчині хлориду амонію NH_4Cl. У цьому разі утворюється слабкий електроліт NH_4OH. У результаті частина іонів OH^- зв'язується іонами NH^+_4 , а іони H^+ залишаються в надлишку.

Отже, внаслідок гідролізу NH_4Cl розчин цієї солі набуває кислої реакції (pH > 7). Рівняння гідролізу можна записати так:

$$NH^+_4 + H_2O \rightarrow NH_4OH + H^+,$$

або точніше

$$NH+ + H_2O \rightarrow NH_3 \rightarrow H_2O + H^+.$$

3. Ще легше піддаються гідролізу солі, утворені слабкою кислотою і слабкою основою. Наприклад: CH_3COONH_4.

Іони цієї солі одночасно зв'язують іони H^+ і OH^-, зміщуючи рівновагу дисоціації води:

$$CH_3COO^- + NH^+_4 + H_2O \rightarrow CH_3COOH + NH_4OH\ (NH_3 \cdot H_2O).$$

У цьому разі реакція розчину залежить від ступеня дисоціації продуктів гідролізу – кислоти й основи; якщо переважають іони OH^- , вона лужна, а якщо іони H^+ – кисла, якщо ж їх число однакове – нейтральна. Оскільки у прикладі, що розглядається, ступені дисоціації CH_3COOH і NH_4OH, які утворюються внаслідок гідролізу, приблизно однакові, то розчин солі буде нейтральним.

Однак реакція водного розчину карбонату амонію $(NH_4)_2CO_3$ – також солі слабкої кислоти і слабкої основи – слабколужна:

$$NH^+_4 + CO^{2-}_3 + H_2O \rightarrow NH_4OH + HCO^-_3,$$

оскільки ступінь дисоціації NH4OH більший, ніж ступінь дисоціації іона HCO_3 .

4. Солі, утворені сильною основою і сильною кислотою, гідролізу не піддаються. Іони таких солей не можуть утворювати з водою слабких електролітів. У цьому випадку солі практично в реакції участі не беруть, і рівновага дисоціації води не порушується, концентрація H^+- і OH^- -іонів залишається такою самою, як і в чистої води, а значить, розчин матиме нейтральну реакцію (pH = 7)[1].

Гідроліз солей завжди відбувається у тих випадках, коли їх іони, що утворюються внаслідок електролітичної дисоціації, здатні утворювати з водою слабкі (малодисоційовані) електроліти.

---

[1]Рівняння гідролізу краще записувати у скороченій іонній формі. Замість формули гідроксиду амонію NH_4OH можна записувати формулу гідрату аміаку $NH_3 \cdot H_2O$.

Для більшості солей гідроліз – процес оборотний. Якщо продукти гідролізу виходять зі сфери реакції, гідроліз відбувається необоротно, наприклад:

$$Al_2O_3 + 6H_2O \rightarrow 2Al(OH)_3 \downarrow + 3H_2S \uparrow$$

(у рівняннях необоротного гідролізу ставиться знак рівності).

Гідроліз розглядається протолітичною теорією як реакція переходу протона від кислоти до основи, оскільки вода може відігравати роль і кислоти, і основи. Так, ацетат-іон, що є акцептором протона, реагує з водою як з кислотою:

$$CH_3COO^- + H_2O \rightarrow CH_3COOH + OH^-.$$

Основа$_1$ Кислота$_2$ Кислота$_1$ Основа$_2$

Катіон амонію NH^+_4 , що є донором протона, реагує з водою як з основою:

$$NH^+_4 + H_2O \rightarrow NH_3 + H_3O^+.$$

Кислота$_1$ Основа$_2$ Основа$_1$ Кислота$_2$

Складання рівнянь гідролізу солей. Гідроліз солей, утворених слабкими багатоосновними кислотами і сильними основами, відбувається ступінчасто (відповідно зворотному процесу – ступінчастій дисоціації), і при цьому утворюються кислі солі (точніше, аніони кислих солей). Так, гідроліз карбонату натрію Na_2CO_3 можна виразити рівняннями:

1) перший ступінь:

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow HCO^{-3} + OH^-,$$

або

$$Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + NaOH;$$

2) другий ступінь:

$$HCO_3^- + H_2O \rightarrow H_2CO_3 + OH^-$$

або

$$NaHCO_3 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 + NaOH.$$

Однак за нормальних умов гідроліз практично обмежується першим ступенем: іони CO_3^{2-} зв’язують іони H^+ води, утворюючи спочатку іони HCO_3^-, а не молекули H_2CO_3. Це пояснюється тим, що іони HCO_3^- дисоціюють значно важче, ніж молекули H_2CO_3. І лише при сильному розведенні й нагріванні слід враховувати гідроліз кислої солі, що утворилася. Для складання рівнянь гідролізу Na_2CO_3 виходимо з таких міркувань. Сіль утворена

сильною основою і слабкою кислотою, тому іон CO_3^{2-} (аніон слабкої кислоти) зв'язуватиме іони гідрогену води. Оскільки іон CO_3^{2-} містить два заряди, то слід розглядати два ступені гідролізу і для кожного ступеня записувати три рівняння: а) у скороченій іонній формі; б) в іонній формі; в) у молекулярній формі. При цьому слід враховувати правила написання іонних рівнянь реакцій обміну.

Перший ступінь: а) рівняння гідролізу в скороченій іонній формі:

$CO_3^{2-} + H_2O \rightarrow HCO_3^- + OH^-$;

б) рівняння гідролізу в іонній формі:

$2Na^+ + CO^{2-}{}_3 + H_2O \rightarrow Na^+ + HCO_3^- + Na^+ + OH^-$;

в) рівняння гідролізу в молекулярній формі:

$Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow NaHCO_3 + NaOH$.

Отже, щоб перейти від рівняння в скороченій іонній формі до рівняння в іонній формі, потрібно до іонів першого рівняння (а) дописати іони протилежного знака (б). Об'єднуючи іони рівняння (б) в молекули, дістанемо рівняння гідролізу в молекулярній формі (в).

Другий ступінь:

а) $HCO^-{}_3 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 + OH^-$;

б) $Na^+ + HCO^-{}_3 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 + Na^+ + OH^-$;

в) $NaHCO_3 + H_2O \rightarrow H_2CO_3 + NaOH$.

Аналогічно під час гідролізу солей, утворених багатокислотними слабкими основами і сильними кислотами, утворюються основні солі (точніше, катіони основних солей). Гідроліз відбувається в основному за першим ступенем. Розглянемо як приклад сіль $AlCl_3$. Під час складання рівнянь її гідролізу виходитимемо з того, що ця сіль утворена слабкою основою і сильною кислотою. Іон Al^{3+} (катіон слабкої основи) зв'язуватиме гідроксид-іони води. Проте оскільки Al^{3+} має три заряди, то гідроліз відбуватиметься за трьома ступенями. Рівняння складаємо так само, як і в попередньому прикладі.

Перший ступінь:

а) $Al^{3+} + H_2O \rightarrow AlOH^{2+} + H^{+\cdot}$

б) $Al^{3+} + 3Cl^- + H_2O \rightarrow AlOH^{2+} + 2Cl^- + H^+ + Cl^-$;

в) $AlCl_3 + H_2O \rightarrow AlOHCl_2 + HCl$.

Другий ступінь:

а) $AlOH^{2+} + H_2O \rightarrow Al(OH)_2^{+} + H^{+}$;

б) $AlOH^{2+} + 2Cl^{-} + H_2O \rightarrow Al(OH)_2^{+} + Cl^{-} + H^{+} + Cl^{-}$;

в) $AOHCl_2 + H_2O \rightarrow Al(OH)_2Cl + HCl$.

Третій ступінь – реакція практично не відбувається, через накопичення іонів гідрогену процес зміщується в бік утворення вихідних речовин. Однак розведення розчину і підвищення температури посилюють гідроліз. У цьому разі можна записати рівняння гідролізу і за третім ступенем.

Гідроліз взагалі в широкому розумінні – це реакція обмінного розкладу між різними речовинами і водою.

Таке визначення охоплює і гідроліз органічних сполук – естерів, жирів, вуглеводів, білків, – і гідроліз неорганічних речовин – солей, галогенів, галогенідів неметалів тощо. Наприклад:

$$CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightarrow CH3COOH + C_2H_5OH;$$

$$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca\ (OH)_2\downarrow + C_2H_2\uparrow;$$

$$Cl_2 + H_2O \rightarrow HCl + HClO;$$

$$Pl_3 + 3H_2O \rightarrow H_3PO_4 + 3Hl.$$

Внаслідок гідролізу мінералів – алюмосилікатів – відбувається руйнування гірських порід. Гідроліз солей (наприклад Na_2CO_3, Na_3PO_4) застосовується для очищення води і зменшення її твердості. У великих масштабах здійснюється гідроліз деревини. Гідролізна промисловість, що розвивається швидкими темпами, виробляє з нехарчової сировини (деревини, бавовникового та соняшникового лушпиння, соломи, кукурудзяних качанів) ряд цінних продуктів: етиловий спирт, білкові дріжджі, глюкозу, твердий оксид карбону (IV), фурфурол, метиловий спирт, лігнін та багато інших. У живих організмах відбувається гідроліз полісахаридів, білків та інших органічних сполук.

При високій температурі гідролізу можуть піддаватися й солі цього типу: в прикладі відбувається звітрювання хлороводню:

$$NaCl + H_2O \rightarrow NaOH + HCl\uparrow$$

і pH розчину зростає.

4. Зв'язок між класами неорганічних сполук

Між простими речовинами, оксидами, кислотами, основами і солями існує генетичний зв'язок, а саме – можливість їх взаємного переходу. Наприклад, проста речовина метал кальцій внаслідок сполучення його з киснем перетворюється на оксид кальцію. Оксид кальцію під час взаємодії з водою утворює гідроксид кальцію, а останній під час взаємодії з кислотою перетворюється на сіль. Ці перетворення можна подати схемою:

$$Ca \rightarrow CaO \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4.$$

До цього самого продукту можна дійти, виходячи з неметалу, наприклад сірки: $S \rightarrow SO_3 \rightarrow H_2SO_4 \rightarrow CaSO_4$.

Отже, різними шляхами добута одна й та сама сіль. Можливий і зворотний перехід – від солі до інших класів неорганічних сполук і простих речовин. Наприклад, від сульфату купруму (II) шляхом його взаємодії з лугом можна перейти до гідроксиду купруму (II), від нього за допомогою прожарювання – до оксиду купруму (II), а з останнього – відновленням воднем при нагріванні добути просту речовину – мідь: $CuSO_4 \rightarrow Cu(OH)_2 \rightarrow CuO \rightarrow Cu$.

Подібний зв'язок між класами неорганічних сполук, оснований на добуванні речовин одного класу з речовин іншого класу, називається генетичним. Однак слід мати на увазі, що часто добування речовин здійснюється не прямим, а опосередкованим шляхом. Наприклад, гідроксид купруму (II) не можна добути реакцією взаємодії оксиду купруму (II) з водою, оскільки у цьому разі взаємодії немає. Тоді застосовують непрямий шлях: на оксид купруму (II) діють кислотою, добувають сіль, а із солі дією розчину лугу добувають гідроксид купруму (II).

Генетичний зв'язок між класами неорганічних сполук можна виразити схемою:

Метал→ Основний оксид → Основа
↓
Сіль
↑
Неметал → Кислотний оксид → Кислота

Питання для самоконтролю

1. Сіль якого типу можна добути реакцією між простими речовинами? Назвіть усі неметалічні елементи, що утворюють такі солі, і наведіть кілька рівнянь відповідних реакцій.

2. Як із натрій сульфату добути натрій хлорид? Як здійснити протилежне перетворення? Напишіть рівняння відповідних реакцій, вкажіть умови, за яких вони відбуваються.

3. Серед наведених сполук виберіть формули солей та назвіть їх:

CO_2; $CaCO_3$; H_2CO_3; HCl; $NaCl$; Cl_2O_5; H_3PO_4; $AlPO_4$; P_2O_5.

4. Позначте формулу основної солі та назвіть її:

а) $NaNO_3$; б) $NaHCO_3$; в) $CaCO_3$; г) $MgOHCl$.

5. Позначте формулу кислої солі та назвіть її:

а) $NaNO_3$; б) $NaHCO_3$; в) $CaCO_3$; г) $MgOHCl$.

6. Яка з формул відповідає формулі кухонної солі?:

а) Na_2SO_4; б) $NaNO_3$; в) $NaCl$; г) Na_2CO_3; д) $NaHCO_3$.

7. Яка з формул відповідає формулі питної соди?:

а) $NaCl$; б) $MgCO_3$; в) $CuSO_4$; г) $NaHCO_3$; д) $CaCl_2$.

8. Укажіть на сполуку, молярна маса якої дорівнює 160 г/моль:

а) $Al_2(SO_4)_3$; б) Na_3PO_4; в) $CuSO_4$; г) $ZnCl_2$.

9. Солі вступають в реакції з такими речовинами:

а) нерозчинними основами;

б) лугами;

в) неметалами;

г) нерозчинними солями.

10. Якщо залізний цвях помістити в розчин купрум (II) сульфату, то він покриється червоним нальотом міді. Відбувається реакція:

а) обміну;

б) заміщення;

в) сполучення;

г) розкладу.

Напишіть рівняння реакції.

11. Позначте речовини, які використовують для одержання магній сульфіду:

а) $MgO + SO_2$;

б) $Mg + S$;

в) $MgSO_4 + NaOH$;

г) $MgO + SO_3$.

12. Закінчити рівняння реакцій:

$CsOH + H_2SO_4 \rightarrow$

$KOH + CaHPO_4$(надл.) $\rightarrow$

$AlOHCl_2 + HCl \rightarrow$

$Fe(HSO_4)_2 + (FeOH)_2SO_4 \rightarrow$

13. Яка маса металу та який об’єм газу утвориться в результаті розкладу 25 моль калій хлориду?

1.6. Властивості гідрогену та його сполук

План

1. Загальна характеристика гідрогену.
2. Методи добування гідрогену.
3. Хімічні властивості гідрогену та його сполук.

1. Загальна характеристика гідрогену

Гідроген – 1-й елемент Періодичної системи (заряд ядра 1), хімічний знак – Н, відносна атомна маса 1,008 (округлено 1). Валентність гідрогену у сполуках дорівнює одиниці, найпоширеніший ступінь окиснення +1. Молекула водню Н2, молекулярна маса 2,016 (округлено 2). Молярна маса 2 г/моль.

Поширеність гідрогену. Якщо оксиген є найпоширенішим елементом у земній корі, то гідроген – найпоширеніший елемент у Всесвіті. Гідроген становить близько 70 % маси Сонця і зірок. Оскільки гідроген – найлегший з усіх елементів, то така значна маса вимагає величезної кількості атомів цього елемента. З кожних 100 атомів, що трапляються у Всесвіті, 90 – атоми гідрогену.

Імовірно, колись гідроген входив і в атмосферу Землі. Але через свою легкість він здатний покидати атмосферу, тому частка гідрогену в повітрі надзвичайно мала. У зв'язаному вигляді гідроген становить 0,76 % маси Землі. Найважливішою сполукою гідрогену, що трапляється у природі, є вода.

Фізичні властивості та застосування. Водень – газ, типовий неметал. Утворює міцні ковалентні двохатомні молекули Н2.

Неважко підрахувати густину водню: 1 моль за звичайних умов займає 22,4 л, а молярна маса водню дорівнює 2 г. Отже, густина в перерахунку на 1 л складе 22 г/22,4 л = 0,09 г/л. Густина повітря помітно вища – 1,305 г/л, тому наповнені воднем предмети зазнають виштовхуючої сили атмосфери.

Водень стає рідким за досить низьких температур (–253 °С), а твердий водень добути ще важче (температура плавлення твердого водню –259 °С).

Водень є надзвичайно теплотворним хімічним паливом. Крім того, внаслідок спалювання водню утворюється тільки вода, тоді як інші палива забруднюють атмосферу оксидами карбону, нітрогену та незгорілими залишками палива.

Водень використовується як пальне у сучасній ракетній техніці. Ракетоносії здатні виводити на орбіту понад 100 тон різних вантажів завдяки воднево-кисневим двигунам. У їхніх баках міститься рідкий кисень і рідкий водень.

Суміші водню з киснем називаються гримучим газом і вибухають від найменшої іскри. Тому робота з воднем як паливом вимагає таких заходів обережності, які б виключали можливість вибуху. Сучасна техніка дозволяє досягти високого рівня безпеки, але історія знає трагедії, пов'язані з вибухами водню.

У першій половині століття в різних країнах було побудовано велику кількість літальних апаратів, легших за повітря – дирижаблів.

Дирижаблі – це керовані аеростати зі сигароподібною оболонкою, наповненою воднем. Великий об'єм водню в оболонці забезпечував високу вантажопідйомність цих повітряних кораблів. Найбільші пасажирські дирижаблі 30-х років XX століття могли перевозити до 100 осіб на досить великі відстані. На цих літальних апаратах були комфортабельні каюти, ресторани, душові, палуби для прогулянок тощо. Такі дирижаблі здійснювали регулярні рейси з Європи до Америки.

Проте велика кількість енергії, що виділяється в реакції водню з киснем, криє в собі величезну небезпеку. 6 травня 1937 року найбільший у світі пасажирський дирижабль «Гінденбург», що прилетів з Німеччини до Нью-Джерсі (США), вибухнув і впав на землю від іскри, що проскочила між причальною щоглою і корпусом дирижабля. Багато в чому саме через цю катастрофу будівництво пасажирських дирижаблів незабаром припинилося.

У наш час водень не застосовують для наповнення аеростатів та інших літальних апаратів, легших за повітря. Для цих цілей використовують більш дорогий та проте безпечний газ гелій.

Ізотопи гідрогену. Атом гідрогену – найпростіший з усіх атомів. Його ядро складається з єдиного протона. Цей (найпоширеніший) ізотоп гідрогену називають також протієм, щоб

відрізнити від дейтерію – іншого ізотопу гідрогену, у ядрі якого міститься 1 протон і 1 нейтрон. Дейтерій перебуває у природі в невеликій кількості. Проте його навчилися виділяти для потреб ядерної енергетики. Дейтерій – один з небагатьох ізотопів у хімії, який має свій власний символ D. Найвідомішою хімічною сполукою, до якої входить дейтерій, є «важка вода» D2O.

У ядерних реакціях утворюється ще один ізотоп гідрогену – тритій, у ядрі якого 1 протон і 2 нейтрони. Тритій (хімічний символ T) – радіоактивний і в природі не трапляється.

Таким чином, найбільш відомі три ізотопи гідрогену: 11H (або просто H), 12H (або D), 13H (або T). Останнім часом також добуті важчі ізотопи гідрогену з масою від 4 до 8.

Електронна будова і положення гідрогену в Періодичній системі

Оскільки в ядрі будь-якого ізотопу гідрогену завжди тільки один протон, то електронна оболонка включає тільки один електрон, що займає нижній електронний рівень 1s. Таким чином, будь-який ізотоп гідрогену має тільки одну – і до того ж валентну – оболонку 1s1.

Електронний рівень 1s вміщає не більше 2-х електронів, і атому гідрогену досить приєднати або втратити один електрон, щоб досягти стійкої електронної конфігурації:

H – 1ē → H+ – позитивний іон гідрогену (в електронній оболонці відсутні електрони)

H + 1ē → H- – негативний іон гідрогену (1s2).

Перше рівняння свідчить про споріднений зв’язок гідрогену з елементами I групи – лужними металами, які охоче віддають єдиний зовнішній електрон і утворюють позитивні іони Li+, Na+, K+ тощо. Друге рівняння свідчить про близькість гідрогену до елементів VII групи, яким не вистачає одного електрона для завершення зовнішньої оболонки і які легко приймають чужий електрон з утворенням іонів F-, Cl-, Br- тощо.

Типовими неметалічними властивостями цей елемент більше подібний до елементів VII групи (флуор, хлор, бром тощо). Але гідроген не є р-елементом і більш охоче віддає електрон, ніж приймає. Тому його перебування в групі s-елементів – активних

відновників – також має сенс. У зв'язку з цим гідроген часто поміщають у I групу Періодичної таблиці, а в VII групі повторюють його символ у дужках. Але є й такі видання Періодичної таблиці, де його основним місцем є саме VII група. І те й інше – правильно.

2. Методи добування гідрогену

У земних умовах гідроген трапляється переважно у зв'язаному стані, у вигляді сполук із ступенем окиснення +1.

Коли гідроген уже перебуває у ступені окиснення +1, він може відбирати електрон у багатьох елементів – особливо металів, які схильні віддавати електрони. Тому способи добування водню часто ґрунтуються на реакції будь-якого металу з однією із сполук гідрогену, наприклад: реакцію між цинком і водним розчином хлоридної кислоти найчастіше використовують для добування водню в лабораторії.

Замість цинку в реакції з HCl можна використовувати інші метали (хоча й не будь-які) – наприклад залізо, олово, магній.

А реакція між залізом і водяною парою при нагріванні має історичне значення – колись її використовували для наповнення воднем повітряних куль.

Рушійною силою подібних реакцій добування водню є не тільки прагнення металів віддати електрон атому гідрогену у ступені окиснення +1, але й отримати велику кількість енергії у разі скріплення нейтральних атомів гідрогену, що утворюються при цьому, в молекулу H2.

Водень може утворитись і внаслідок сильного нагрівання метану.

Тому в промисловості велику кількість водню добувають саме з метану, додаючи до нього за високої температури перегріту водяну пару:

1) $CH_4 + H_2O \rightarrow CO\uparrow + 3H_2\uparrow$;

2) $CO + H_2O \rightarrow CO_2\uparrow + H_2\uparrow$.

У сумі цей процес можна записати рівнянням:

$CH_4 + 2H_2O \rightarrow 4\,H_2\uparrow + CO_2\uparrow$.

Суміш газів охолоджують і промивають водою під тиском. При цьому CO_2 розчиняється, а малорозчинний у воді водень йде на промислові потреби.

Найчистіший водень у промисловості добувають електролізом води:

$2H_2O \rightarrow 2\ H_2\uparrow + O_2\uparrow$.

Цей спосіб вимагає великих витрат енергії, тому поширений менше, ніж високотемпературна реакція коксу або метану з водою. Існують і інші способи добування водню.

3. Хімічні властивості гідрогену та його сполук

Гідроген – один з рекордсменів за числом різноманіття сполук. Найбільша їхня кількість припадає на сполуки з карбоном, які вивчає органічна хімія.

Але й неорганічні сполуки гідрогену досить різноманітні.

Сполуки металів з гідрогеном (вони називаються ***гідридами*** металів) є твердими речовинами. Гідриди металів можна добувати безпосередньо з металу та водню:

$Ca + H_2 \rightarrow CaH_2$ (кальцій гідрид, tпл = 1000 °C)

Гідриди бурхливо реагують з водою з утворенням газуватого водню:

$CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2\downarrow + 2H_2\uparrow$.

Це ще один зручний спосіб добування газуватого водню. Джерелом атомів гідрогену є як гідрид металу, так і вода. Тому для добування 1 $м^3$ водню необхідно всього 0,94 кг кальцій гідриду, тоді як для добування тієї ж кількості газу дією металів на кислоти потрібно 2,5 кг заліза або 2,9 кг цинку.

Сполуки *гідрогену з неметалами* переважно є *газами*. Виняток становить вода та фтороводень. Така різка відмінність води від інших летких сполук гідрогену пояснюється існуванням між молекулами води особливого виду хімічного зв’язку – водневого.

З усіх сполук гідрогену однією з найважливіших є амоніак, який добувають реакцією водню з азотом за високої температури, тиску й у присутності каталізатора:

$N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3\uparrow$.

Це один з небагатьох хімічних процесів, що дозволяють зв'язувати досить інертний атмосферний азот. Надалі з активнішого в хімічному відношенні амоніаку добувають безліч нітратних сполук – нітратну кислоту, барвники, вибухові речовини, нітратні добрива.

Відновні властивості гідрогену використовують для добування чистих металів з їхніх оксидів. Наприклад, під час нагрівання купрум (II) оксиду CuO у струмені водню утворюється вода і порошок міді:

$CuO + H_2 \rightarrow Cu + H_2O$.

Для деяких тугоплавких металів відновлення їхніх оксидів воднем виявляється зручним і економічним способом добування. Наприклад, метал вольфрам, з якого роблять нитки лампочок розжарювання, добувають за допомогою реакції:

$WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$.

Метал виходить у вигляді порошку, який потім можна пресувати в готові вироби. Після спікання такі вироби не вимагають подальшої обробки. Цей спосіб добування металів і деталей з них називається порошковою металургією.

Хімічні властивості води

Вода (оксид водню) – хімічна речовина у вигляді прозорої рідини, що не має кольору (у малому обсязі), запаху і смаку (при нормальних умовах). Хімічна формула: H_2O. У твердому стані називається льодом або снігом, а в газоподібному – водяним паром. Близько 71 % поверхні Землі покрито водою (океани, моря, озера, річки, лід).

Є гарним сильнополярним розчинником. У природних умовах завжди містить розчинені речовини (солі, гази).

Вода має ключове значення у створенні і підтримці життя на Землі, в хімічній будові живих організмів, у формуванні клімату і погоди.

1. Вода реагує з багатьма *металами* з виділенням водню:

$2Na + 2H_2O \rightarrow H_2\uparrow + 2NaOH$ (бурно);

$2K + 2H_2O \rightarrow H_2\uparrow + 2KOH$ (бурно);

$3Fe + 4H_2O \rightarrow 4H_2\uparrow + Fe_3O_4$ (тільки при нагріванні).

Не всі, а тільки достатньо активні метали можуть брати участь в ОВР такого типу. Найбільш легко реагують лужні і лужноземельні метали I і II груп.

З неметалів з водою реагують, наприклад, карбон і його сполука з воднем (метан). Ці речовини менш активні, ніж метали, але можуть реагувати з водою при високій температурі:

$C + H_2O \rightarrow H_2\uparrow + CO\uparrow$ (при сильному нагріванні);

$CH_4 + 2H_2O \rightarrow 4H_2\uparrow + CO_2\uparrow$ (при сильному нагріванні).

2. Вода розкладається на водень і кисень при дії електричного струму. Це також ОВР, де вода є одночасно і окисником, і відновником:

$2H^{+1}{}_2O^{-2} \rightarrow 2H_2{}^0\uparrow + O_2{}^0\uparrow$.

3. Вода реагує з багатьма оксидами неметалів. На відміну від попередніх ці реакції не ОВР, а реакції сполучення з утворенням кисневмісних кислот:

$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$.

4. Деякі оксиди металів також можуть вступати у взаємодію з водою:

$CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2\downarrow$

гідроксид кальція (гашене вапно)

Внаслідок асиметрії молекула H_2O_2 сильно полярна ($\mu = 0{,}7\cdot10{-}29$ Кл·м).

Пероксид гідрогену. Оскільки атоми оксигену мають неподільні електронні пари, молекула H_2O_2 також здатна утворювати донорно-акцепторні зв’язки.

Хімічні властивості

Обидва атоми оксигену знаходяться у проміжній ступені окислення -1, що і обумовлює здатність пероксидів виступати як у ролі окислювачів, так і відновлювачів. Найбільш характерні для них окислювальні властивості:

$Na_2SO_3+H_2O_2\rightarrow Na_2SO_4+H_2O$.

При взаємодії із сильними окислювачами пероксид водню виступає у ролі відновлювача, окисляючись до кисню: $AgNO_3+H_2O_2\rightarrow Ag+O_2\uparrow+HNO_2$.

Молекула пероксиду водню сильно полярна, що призводить до виникнення водневих зв'язків між молекулами. Зв'язок О–О слабкий, тому H2O2 – нестійка сполука, легко розкладається. Також цьому може сприяти присутність іонів перехідних металів. У розбавлених розчинах пероксид водню також не стійкий і самовільно диспропорціонує на H2O та O2. Реакція диспропорціювання каталізується іонами перехідних металів, деякими білками: $H_2O_2 \rightarrow O_2\uparrow + H_2O$.

Однак чистий пероксид водню стійкий.

Пероксид водню проявляє слабкі кислотні властивості (К = 1,4·10−12), і тому диссоціює за двома ступенями:

$H_2O_2 \rightarrow H^+ + HO_2^-$

При дії концентрованого розчину H_2O_2 на деякі гідроксиди в ряді випадків можна виділити пероксиди металів, які можна розглядати як солі пероксиду водню (Li_2O_2, MgO_2 та ін.):

$H_2O_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2O_2 + 2H_2O$.

Пероксид водню може проявляти як окислювальні, так і відновлювальні властивості. Наприклад, при взаємодії з оксидом срібла він є відновником:

$H_2O_2 + Ag_2O \rightarrow Ag + O_2\uparrow + H_2O$.

У реакції з нітритом калію сполука слугує окислювачем:

$H_2O_2 + KNO_2 \rightarrow H_2O + KNO_3$.

Пероксидна група [–О–О–] входить до складу багатьох речовин. Такі речовини називають пероксидами, або пероксидними сполуками. До них відносять пероксиди металів (Na_2O_2, BaO_2 та ін.). Кислоти, які містять пероксидну групу, називають пероксокислотами, наприклад пероксомонофосфорна H_3PO_5 і пероксодисірчана $H_2S_2O_8$ кислоти.

Окислювально-відновні властивості

При відновлюванні H_2O_2 утворюється H_2O чи OH-, наприклад:

$H_2O_2 + 2KI + 3H_2SO_4 \rightarrow I_2\uparrow + K_2SO_4 + 2H_2O$.

При дії сильних окислювачів H2O2 проявляє відновлювальні властивості, при цьому виділяє вільний кисень. Наприклад:

$3KMnO_4 + 2H_2O_2 \rightarrow 3O_2\uparrow + 2MnO_2 + KOH + 2H_2O$.

Реакцію $KMnO_4$ з H_2O_2 використовують в хімічному аналізі для визначення вмісту H2O2:

$2KMnO_4 + 5\,H_2O_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 5O_2\uparrow + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5\,H_2O$.

Окиснення органічних сполук пероксидом водню (наприклад сульфідів і тіолів) доцільно проводити в середовищі оцтової кислоти.

Отримання. Пероксид водню отримують у промисловості при реакції з участю органічних речовин – каталітичним окисленням ізопропілового спирту: $(CH_3)_2CH\text{-}OH + O_2 \rightarrow (CH_3)_2CO + H_2O_2$.

Цінним побічним продуктом цієї реакції є ацетон.

У промислових масштабах пероксид водню отримують електролізом сірчаної кислоти, в ході якого утворюється надсірчана кислота, і наступним розкладанням останньої до пероксиду і сірчаної кислоти.

У лабораторних умовах для отримання пероксиду водню використовують реакцію: $BaO_2 + H_2SO_4 \rightarrow BaSO_4\downarrow + H_2O_2$.

Питання для самоконтролю

1. Поясніть, чому в атмосфері Землі мало водню?

2. У чому властивості водню подібні до властивостей лужних металів і в чому вони відрізняються?

3. У чому схожість між воднем та галогенами і в чому відмінність?

4. Проілюструйте за допомогою реакцій промислові способи добування водню. Вкажіть умови перебігу процесів.

5. Напишіть рівняння реакцій між:

а) цинком та розбавленою сульфатною кислотою;

б) кальцієм та водою;

в) магнієм та розбавленою хлоридною кислотою;

г) цинком та розчином гідроксиду калію з утворенням комплексної сполуки.

6. Напишіть рівняння реакцій водню з:

а) оксидом молібдену;

б) киснем;

в) хлором;

г) азотом;

д) сіркою;

ж) натрієм;

з) оксидом вольфраму.

Які з цих реакцій мають промислове значення? Вкажіть умови проведення реакцій.

7. Поясніть двоїстий окисно-відновний характер властивостей водню. Наведіть приклади.

8. Як відрізняються за будовою та властивостями гідриди NaH та NH_3?

9. Наведіть приклади унікальних властивостей води та поясніть їх.

1.7. Хімія лужних металів

План

1. Загальна характеристика лужних металів.
2. Добування, властивості і застосування лужних металів.
3. Гідроксиди лужних металів.
4. Солі лужних металів.

1. Загальна характеристика лужних металів

До головної підгрупи I групи елементів періодичної системи належать лужні метали: літій, натрій, калій, рубідій, цезій, францій.

У зовнішньому електронному шарі атомів лужних металів розміщується по одному електрону, у передостанньому електронному шарі атома літію міститься два електрони, а у решти атомів лужних металів по вісім електронів. Тому атоми цих елементів легко віддають один електрон, тобто мають низьку енергію іонізації, яка зменшується в підгрупі зверху вниз. Послаблення зв'язку електрона з ядром (зниження енергії іонізації) зумовлено зростанням радіусів атомів і екрануванням позитивно зарядженого ядра електронами внутрішніх шарів. Тому лужні метали легко утворюють катіони *Me+,* електронна оболонка яких відповідає оболонці інертних газів.

Усі лужні метали сильні відновники, їхні стандартні електродні потенціали φ о мають великі від'ємні значення.

У ряду Li – Cs властивості простих і складних речовин змінюються зі збільшенням протонного числа елемента спочатку швидко, а потім повільніше. Зі збільшенням протонних чисел елементів радіуси їхніх атомів зростають, енергії іонізації зменшуються, а металічні властивості посилюються. Отже, найактивнішим з лужних металів є францій.

Зв'язок у більшості сполук лужних металів близький до іонного. У цьому разі відхилення ефективного заряду від одиниці зменшується від літію до цезію. У розплавленому стані сполуки лужних металів, як правило, іонізовані і здатні проводити

електричний струм. Комплексоутворення для йонів лужних металів не характерне, оскільки їхні йони мають великі радіуси, малі заряди і не містять d-орбіталей у зовнішньому електронному шарі.

Пара лужних металів переважно складається з атомів, існує також невелика кількість молекул E_2, енергія дисоціації яких невелика (для Li_2 вона дорівнює 105, для Cs_2 – 42 кДж/моль). Мала енергія зв'язку в молекулі E_2 зумовлена заповненням електронами тільки однієї зв'язуючої орбіталі, яка утворилась з s-орбіталей валентних електронів двох атомів.

2. Добування, властивості і застосування лужних металів

Лужні метали Na і К належать до поширених елементів (їх вміст у земній корі становить по 2,5 %), а решта лужних металів менш поширені. Li, Rb і Cs вважаються рідкісними елементами. Вміст францію у природі мізерний. Природні натрій і цезій моноізотопні; літій складається з двох стабільних нуклідів: 6Li (7,52 %) і 7Li (92,48 %); калій – з трьох нуклідів: 39К (93,08 %), 40К (0,012 %) і 4IК (6,908 %). 40К – радіоактивний, він перетворюється на кальцій (β-розпад) та аргон (К-захоплення). Рубідій складається з двох нуклідів: 85Rb (72,15 %) і 87Rb (27,85 %). 87Rb – радіоактивний. Францій не має стабільних ізотопів; усі його ізотопи (їх дев'ять) радіоактивні.

Лужні метали у вільному стані не трапляються. Вони існують у вигляді алюмосилікатів ($Na_20 \cdot A1_20_3 \cdot 6Si0_2$ – натрієвий польовий шпат, $K_2O \cdot A1_20_3 \cdot 6SiO_2$ – калієвий польовий шпат).

Існує велика кількість мінералів, утворених внаслідок випаровування морської води: NaC1 – галіт, або кам'яна сіль, $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ – мірабіліт тощо. Іноді трапляються поклади кристалогідрату карбонату натрію (соди) $Na_2C0_3 \cdot 10H_2O$, бури $Na_2B_40_7 \cdot 10H_2O$, нітрату натрію, або натрієвої селітри $NaNO_3$ та інших розчинних у воді сполук натрію.

Калій входить до складу мінералів сильвіну КС1, сильвініту КС1 • NaCI, карналіту КСІ • $MgC1_2 \cdot 6H_20$, каїніту КС1 • $MgSO_4 \cdot 3H_20$. Виявлено також мінерали літію: сподумен LiA1(SiO3)2,

літієва слюда (Li,K) F_2 • $A1_2(SiO_3)_2$, полуцит (Na, Cs)$A1(SiO_3)_2$ • nH_2O. До складу останнього мінералу входить Цезій.

Калій і Натрій – дуже важливі елементи для живої природи. В клітинах організмів людини і тварин хлорид натрію регулює і забезпечує певну величину осмотичного тиску. Йони калію відіграють важливу роль у деяких фізіологічних та біологічних процесах, зокрема у передачі нервових імпульсів. Для нормальної роботи серця необхідна певна концентрація калію в крові. Добова потреба людини в калії, який надходить в організм з рослинною їжею, становить 2–3 г. Солі калію необхідні рослинам, особливо технічним культурам.

Металічний літій добувають електролізом розплавленої суміші LiCI і KCI (або $CaC1_2$). Крім того, літій можна добути і за такою реакцією:

$Si + 2Li_2O \rightarrow 4Li + 8SiO_2$.

Відновником Li2O може бути й алюміній. Особливо чистий літій добувають електролізом евтектичної суміші LiCI–LiBr.

Основним методом добування металічного натрію є електроліз розплавів, що містять хлорид натрію. Щоб знизити температуру плавлення NaC1 (801 °C), до нього добавляють KCI, NaF, $CaC1_2$ та інші солі. Це дає змогу вести електроліз за температури 580 °C. У процесі електролізу на катоді (залізо) виділяється натрій, а на аноді (графіт) – хлор, який також використовують.

Іноді натрій добувають з розплаву NaOH (температура плавлення 321 °C). У процесі електролізу NaOH на залізному катоді виділяється натрій, а на аноді відбувається розряджання гідроксильних груп OH^- :

$4\ OH – 4e- \rightarrow O_2 + 2H_2O$.

Перевагою цього методу є низька температура проведення процесу і можливість добути натрій високого ступеня чистоти, недоліком – висока вартість сировини.

Калій добувають кількома методами: витісненням калію з розплавів KOH або KCI натрієм за температури 800 °C; електролізом розплаву KCI–NaCI з добуванням сплаву K–Na і наступним

розділенням цього сплаву перегонкою: відновленням хлориду калію під час нагрівання у вакуумі алюмінієм або силіцієм:

$$2Al + 4CaO + 6KCl \rightarrow 3CaCl_2 + CaO \cdot Al_2O_3 + 6K\uparrow;$$

$$Si + 4CaO + 4KCl \rightarrow 2CaCl_2 + 2CaO \cdot SiO_2 + 4K\uparrow.$$

Технічні метали Rb і Cs добувають з хлоридів кальцієтермічним методом у вакуумі за температури 700–800 °С:

$$2CsCl + Ca \rightarrow CaCl_2 + 2Cs\uparrow.$$

Легколеткі Rb і Cs відганяються.

Рубідій і цезій високого ступеня чистоти можна добути розкладанням їхніх азидів (CsN3, RbN3).

Очищають лужні метали перегонкою. Літій, натрій і калій слід зберігати в герметичній залізній тарі, рубідій і цезій – у запаяних скляних ампулах. Невеликі кількості Li, Na, K у лабораторії зберігають під шаром гасу (Li у ньому плаває).

Лужні метали м’які, легкоплавкі. Для літію, натрію, калію і рубідію характерний сріблясто-білий блиск, для цезію – золотистий. На повітрі лужні метали легко тьмяніють (Rb і Cs здатні самозайматися), реакція прискорюється під дією вологи. Лужні метали мають високі електро- і теплопровідність.

Робота з лужними металами потребує обережності, оскільки вони легко займаються, бурхливо реагують з водою та іншими речовинами.

Літій та його аналоги легкі: найлегший – літій (густина 0,534 г/см3), найважчі – францій та цезій (густина їх наближається до 2 г/см3).

Температури плавлення і кипіння рівномірно знижуються від літію до цезію.

Літій, натрій, калій, рубідій і цезій кристалізуються в кубічних об’ємноцентрованих ґратках.

Важливою особливістю літію є різке коливання значень поперечного перетину захоплення нейтронів для його ізотопів. 7Li погано поглинає нейтрони, а 6Li – добре, тому 6Li є промисловою сировиною для виробництва тритію за ядерною реакцією

$$36Li + 10n \rightarrow 13H + 24He.$$

Лужні метали сильні відновники. Вони легко віддають електрон із зовнішнього електронного шару й утворюють катіони *Me*+.

Завдяки високій активності лужні метали здатні реагувати з сухим воднем під час нагрівання з утворенням гідридів *MeH*. Гідриди лужних металів – це тверді речовини, що мають іонні кристалічні ґратки; аніоном є H-, оскільки під час електролізу розплаву LiH водень виділяється на аноді.

Термічна стійкість гідридів лужних металів зменшується від LH до CsH.

Гідриди лужних металів – сильні відновники. З водою вони взаємодіють з виділенням водню:

$KH^{-1} + H^{+1}OH \rightarrow KOH + H2\uparrow$.

Реакційна здатність сполук від LiH до CsH значно зростає.

Лужні метали взаємодіють з азотом під час нагрівання з утворенням нітридів *MeN*. Літій реагує з азотом навіть за кімнатної температури. Нітрид літію легко розкладається водою:

$Li_3N + 3H_2O \rightarrow 3LiOH + NH_3\uparrow$.

Рубідій і цезій у кисні здатні самозайматися, натрій і літій займаються лише під час нагрівання. Тільки літій утворює оксид Li_20, а всі інші лужні метали – пероксиди або супероксиди. Так, натрій внаслідок взаємодії з киснем утворює пероксид Na_2O_2, а K, Rb, Cs – супероксиди $E0_2$.

Оксиди натрію, калію, рубідію і цезію можна добути окисненням у разі нестачі кисню або під час взаємодії стехіометричних кількостей металу і пероксиду. Оксиди Li_2O і Na_2O – безбарвні, K_2O і Rb_2O – мають жовте забарвлення, Cs_2O – оранжеве.

Пероксиди і супероксиди лужних металів – сильні окисники.

Пероксиди можна розглядати як солі пероксиду гідрогену H_2O_2. Під час розчинення у воді пероксиди повністю гідролізують, оскільки кислотні властивості H_2O_2 виражені досить слабко:

$Na_2O_2 + 2H_2O \rightarrow 3NaOH + H_2O_2$.

Пероксид гідрогену, що утворився, у лужному середовищі швидко розкладається на кисень і воду.

Із пероксидів лужних металів найважливішим є пероксид натрію Na_2O_2, стійкий у разі нагрівання до 500 °C. Na_2O_2 застосовується для виготовлення мийних засобів, запалів, для

окиснювального сплавляння, вибілювання тканин, регенерації повітря в закритих приміщеннях.

Під дією води на супероксиди утворюються O_2 і H_2O_2:

$$4KO_2 + 4H_2O \rightarrow 4KOH + 2H_2O_2 + 2O_2\uparrow.$$

Окиснювальна здатність $Me0_2$ висока.

Оксиди лужних металів енергійно взаємодіють з водою з утворенням лугів:

$$K_2O + H_2O \rightarrow 2KOH.$$

Ще енергійніше з водою реагують самі лужні метали, причому зі збільшенням протонного числа елемента інтенсивність взаємодії його з водою зростає (Rb і Cs реагують з водою з вибухом):

$$2K + 2H_2O \rightarrow 2KOH + H_2\uparrow.$$

Лужні метали здатні витісняти водень не тільки з води, а й з розбавлених розчинів кислот і аміаку. З розчином аміаку під час нагрівання вони утворюють аміди $MeNH_2$ і водень.

З лужних металів найширше застосовується натрій. Його використовують для добування пероксиду натрію, в органічному синтезі, у металургії як відновник у процесі виплавляння деяких рідкісних металів. Завдяки легкоплавкості (високій теплопровідності) і малій густині натрій використовується як теплоносій в ядерних реакторах і клапанах авіаційних двигунів.

Металічний калій також застосовують у металургії як відновник, як каталізатор у разі добування деяких синтетичних каучуків.

Рубідій і цезій застосовуються у виробництві фотоелементів.

Лужні метали розчиняються у рідкому аміаку з утворенням розчинів синього кольору, що містять сольватовані електрони. Ці розчини характеризуються металічним блиском і високою електропровідністю. Стійкість їх зменшується зі збільшенням протонного числа елемента.

3. Гідроксиди лужних металів

Оксиди лужних металів активно взаємодіють з водою з утворенням гідроксидів – безбарвних кристалічних речовин, які мають порівняно невисокі температури плавлення (температура плавлення LiOH 473, CsOH 346 °C) і добре розчиняються у воді. Розчинні у воді гідроксиди LiOH, NaOH, KOH тощо називають *лугами,* тому метали Li, Na, Rb, K, Cs, під час взаємодії яких з водою утворюються водень і луги, називаються *лужними металами.*

Гідроксиди лужних металів, особливо літію, натрію і калію, важливі сполуки; технічні назви NaOH і KOH – відповідно їдкий натр та їдке калі. NaOH і KOH добувають у великих кількостях електролізом водних розчинів хлоридів калію і натрію. Найбільше практичне значення має їдкий натр, його світове виробництво досягає мільйонів тонн на рік. Гідроксид натрію можна добути, діючи на карбонат натрію (соду) вапняною водою:

$Na_2CO_3 + Ca(OH)_2 \rightarrow 2NaOH + CaCO_3\downarrow$.

Гідроксиди лужних металів розчиняються у воді з виділенням великої кількості теплоти, що свідчить про утворення гідратів. Розчини *MeOH* у воді дуже агресивні відносно різних речовин, тому їх називають *їдкими лугами.* Гідроксиди натрію і калію застосовують у миловарній промисловості, у виробництві фарб, для добування целюлози.

Гідроксиди лужних металів гігроскопічні. Під час нагрівання цих сполук лише LiOH відщеплює воду і перетворюється на оксид. Цим, а також утворенням оксиду Li_2O у разі згоряння літій відрізняється від своїх аналогів. Усі інші гідроксиди лужних металів витримують нагрівання до температури понад 1000 °C.

4. Солі лужних металів

Важливими солями лужних металів є нітрати, галогеніди, сульфати, карбонати. Усі вони розчинні у воді. Кристалізуючись, утворюють кристалогідрати, отже, вони гігроскопічні. Солі літію найбільш гігроскопічні, а солі цезію – найменш гігроскопічні.

Утворення кислих солей – характерна особливість лужних металів.

Здатність до утворення кислих солей і їхня термостійкість зростає в ряду Li – Cs.

Із солей лужних металів найбільше практичне значення мають: карбонат натрію, або кальцинована сода, Na_2CO_3, гідрогенкарбонат натрію, або питна сода, $NaHCO_3$ та кристалогідрат $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$.

З усіх гідрогенкарбонатів лужних металів найгірше розчиняється питна сода, з карбонатів – карбонат літію Li_2CO_3. Карбонати лужних металів, за винятком карбонату натрію, добувають під дією вуглекислого газу на відповідні луги:

$2MeOH + CO_2 \rightarrow Me_2CO_3 + H_2O$.

Кальцинована сода широко використовується у миловарній, скляній, текстильній, паперовій, металургійній промисловості.

Велике значення у промисловості мають деякі галогеніди, зокрема хлорид натрію, який є сировиною для добування кальцинованої соди, хлоридної кислоти, харчовим продуктом. Хлорид калію – цінне мінеральне добриво.

Літій істотно відрізняється від інших елементів своєї підгрупи. За деякими властивостями літій більше подібний до магнію, ніж до своїх аналогів. Іонний радіус Li+ майже однаковий з радіусом Mg2+. Цим і визначається деяка подібність властивостей цих двох металів. Так, подібно до аналогічних солей магнію малорозчинними у воді є LiF, Li_2CO_3, Li_3PO_4. Гідроксид літію розчиняється у воді менше, ніж гідроксиди інших лужних металів. Подібно до магнію і на відміну від решти лужних металів літій реагує з азотом з утворенням нітриду Li_3N. Він досить легко утворює з вуглецем ацетиленід Li_2C_2, а з силіцієм – силіцид Li_4Si.

Малий радіус йона Li+ зумовлює можливість координації лігандів навколо цього йона, утворення подвійних солей, різних сольватів, велику розчинність деяких солей літію на відміну від солей інших лужних металів у багатьох органічних розчинниках.

Для лужних металів, порівняно з іншими металами, найменш характерна роль комплексоутворювачів, особливо для цезію. Йони літію і натрію утворюють стійкіші комплекси з аміаком, амінами, етерами. Тому їх розчини зберігаються краще, ніж розчини цезію або рубідію. Отже, можна вважати, що розчинення лужних металів, наприклад у розчині аміаку, супроводжується утворенням сольватокомплексів за участі як катіона металу, так і електрона:

$$Me + mNH_3 \rightarrow [Me(NH_3)6]+[e(NH_3)m\text{-}6]\text{-}.$$

Металічний блиск, електропровідність аміачних розчинів лужних металів зумовлені наявністю сольватованих електронів.

Якщо внести в полум'я пальника сіль лужного металу, воно набуде забарвлення, характерного для цього металу: літій забарвлює полум'я в кармінно-червоний колір, натрій – у жовтий, калій – у фіолетовий. За забарвленням полум'я можна виявляти ці елементи.

Питання для самоконтролю

1. Вкажіть, як змінюються властивості елементів та їх сполук у ряді від Li до Cs.

2. Чому властивості літію більше подібні до властивостей магнію, ніж металів IA групи?

3. Поясніть взаєморозташування лужних металів в електрохімічному ряді напруг.

4. Як добувають лужні метали в промисловості? Обґрунтуйте можливість їх добування хімічним шляхом.

5. Чому лужні метали зберігають під шаром гасу?

6. Які процеси протікають при електролізі розплаву та розчину NaCl?

7. Які сполуки утворюються при взаємодії лужних металів з киснем? Визначте ступінь окислення елементів у цих сполуках.

8. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити перетворення:

$Na \rightarrow NaH \rightarrow NaOH \rightarrow NaHCO_3 \rightarrow Na_2CO_3 \rightarrow NaOH$;

$K \rightarrow KOH \rightarrow K_2SO_4 \rightarrow KCl \rightarrow KOH$.

9. Напишіть чотири неоднотипні рівняння реакцій, в процесі яких відбувається утворення:

а) натрій гідроксиду; б) калій хлориду; в) натрій карбонату.

Вкажіть сфери їх застосування.

10. Наведіть реакції, що характеризують основний характер оксидів та гідроксидів лужних металів.

1.8. Хімія елементів II А групи

План

1. Загальна характеристика елементів головної підгрупи II групи.
2. Властивості і застосування елементів головної підгрупи II групи.
3. Оксиди та гідроксиди елементів головної підгрупи II групи.
4. Солі елементів головної підгрупи II групи.

1. Загальна характеристика елементів головної підгрупи II групи

До головної підгрупи II групи елементів періодичної системи належать Берилій Be, Магній Mg, Кальцій Ca, Стронцій Sr, Барій Ba і Радій Ra.

У зовнішньому електронному шарі атомів елементів цієї підгрупи розміщується по два валентних s-електрони, отже, ці елементи є металами.

За енергіями іонізації атомів головної та побічної підгруп елементів II групи можна зробити висновок, що метали головної підгрупи активніші. Це зумовлено відмінністю електронних конфігурацій атомів цих елементів.

Усі елементи головної підгрупи II групи, крім берилію, мають яскраво виявлені металічні властивості. Метали головної підгрупи легко віддають свої зовнішні валентні електрони і перетворюються на катіони E^{2+}. Перші два елементи підгрупи – берилій і магній – відрізняються від інших своїх аналогів.

Берилій за властивостями подібний до алюмінію («діагональна подібність»), магній дещо подібний до літію, а кальцій, стронцій, барій і радій подібні між собою (їх виділяють в окрему підгрупу лужноземельних металів).

Будову зовнішніх електронних шарів атомів елементів головної підгрупи II групи можна подати формулою ns^2. Оскільки заряд ядра атомів цих елементів на одиницю більший, ніж у лужних

металів тих самих періодів, зовнішні електрони сильніше притягуються до ядра, що зумовлює більші значення енергій іонізації атомів і меншу хімічну активність берилію та його аналогів порівняно з лужними металами. Друга причина їх меншої хімічної активності – вища міцність їхніх кристалічних ґраток.

Частка ковалентного зв'язку в сполуках елементів головної підгрупи II групи значно більша, ніж у сполуках лужних металів. Максимальна вона в галогенідах берилію, які за своїми властивостями є проміжними між сполуками металів і неметалів.

У газоподібному стані Be та його аналоги одноатомні (у молекулах E_2 на зв'язуючих і розпушуючих орбіталях перебувають однакові кількості валентних електронів).

Істотна відмінність властивостей берилію від властивостей інших елементів головної підгрупи II групи пояснюється малим радіусом його атома, великим значенням потенціалу іонізації Z/r (Z – заряд йона, r – радіус йона), а також наявністю в йоні Be^{2+} лише однієї (гелієвої) електронної оболонки. Значна поляризаційна дія Be^{2+} на аніон призводить до того, що в сполуках берилію виникає значна частка ковалентного зв'язку.

Радіуси атомів із збільшенням протонного числа елементів зростають, енергії іонізації зменшуються, отже, хімічна активність металів посилюється зверху вниз.

Поширення у природі. Добування простих речовин. Вміст елементів цієї підгрупи у земній корі становить: Be – $6 \cdot 10^{-4}$, Mg –2,4, Ca –2,96, Sr –$4 \cdot 10^{-2}$, Ba – $5 \cdot 10^{-2}$, Ra– 10-10 %.

Найпоширенішими елементами є кальцій і магній, берилій належить до рідкісних елементів, радій в мізерних кількостях входить до складу уранових і торієвих руд.

У вільному стані метали головної підгрупи II групи не трапляються. Берилій існує у вигляді мінералу берилу $3BeO \cdot A1_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Відомо кілька алотропних модифікацій берилу. Прозорі його зразки, забарвлені домішками в різні кольори, є коштовними каменями (аквамарини). Домішки $Cr3^+$ забарвлюють берил у зелений колір, це смарагд – найдорожчий коштовний камінь.

Берилій входить також до складу мінералів фенакіту Be_2SiO_4 та хризоберилу $Be(AlO_2)_2$. Прозорі кристали останнього мінералу називаються олександритом. До найбільш поширених мінералів стронцію і барію належать целестин $SrSO_4$, стронціаніт $SrCO_3$, барит $BaSO_4$, вітерит $BaCO_3$.

Mg і Ca – найпоширеніші метали цієї підгрупи. Під час випарювання морської води магній осідає у вигляді гіркої солі $MgSO_4$•7H_20, кізериту $MgSO_4$•H_2O, шеніту K_2SO_4 • $MgSO_4$ • 6H_2O, каїніту KCl • $MgSO_4$ • 3H_2O, бішофіту $MgCl_2$ • 6H_2O, карналіту KCl • $MgCl_2$ • 6H_2O. Досить поширеними мінералами є магнезит MgCO3, доломіт $MgCO_3$ • $CaCO_3$, азбест $Mg_3Ca(SiO_3)_4$, полігаліт K_2SO_4 • $MgSO_4$ • 2$CaSO_4$ • 2H_2O, тахгідрит $CaCl_2$ • 2$MgCl_2$ • 12H_2O.

У природі магній перебуває у вигляді трьох стабільних нуклідів: 4Mg (78,6 %), 25Mg (10,11 %), 26Mg (11,29 %). Добуто також три штучних ізотопи магнію.

Найважливішими з кальцієвих мінералів є: вапняк, арагоніт, мармур, крейда, склад яких відповідає одній формулі $CaCO_3$, гіпс $CaSO_4$ • 2H_2O, ангідрит $CaSO_4$, апатит, фосфорит, флюорит.

Магній і кальцій – важливі елементи живої природи. Магній входить до складу хлорофілу (близько 2 % Mg).

Кальцій – необхідний елемент для підтримування процесів життєдіяльності людини і тварин. Йони кальцію беруть участь в обміні речовин. Кальцій входить до складу сполук, з яких побудована тверда основа всіх живих організмів.

Добова потреба людини в кальції становить 0,7 г. Як йони берилію, так і сам метал отруйні (викликають тяжке захворювання – бериліоз).

Стронцій за властивостями подібний до кальцію і, потрапляючи в організм, починає виконувати функції йонів кальцію. Особливо небезпечний радіоактивний стронцій-90, який зумовлює розкладання кровотворних органів або появу злоякісних пухлин у кістках. Отруйними є також йони барію.

Природний стронцій складається з чотирьох нуклідів, серед яких Sr-88 найпоширеніший. У хімічному відношенні стронцій-90 не відрізняється від природних нерадіоактивних ізотопів.

Кальцій існує у природі у вигляді шести стабільних ізотопів, серед яких нуклід Ca (96,97 %) найпоширеніший. Для барію відомо сім ізотопів, найпоширеніший нуклід Барій-138 (71,66 %). Природний радій складається з восьми радіоактивних ізотопів.

Усі метали головної підгрупи II групи добувають переважно електролізом їхніх розплавлених солей.

Металічний берилій добувають електролізом розплаву хлориду берилію у суміші з хлоридом натрію (NaCl знижує температуру, за якої ведуть електроліз, до 350 °C).

Його можна добути також магнійтермічним відновленням фториду берилію (при 1000°C):

$Mg + BeF_2 \rightarrow MgF_2 + Be$.

Магній добувають електролізом розплавів хлориду магнію або зневодненого карналіту (використовують стальні катоди і графітові аноди).

Електролізом розплавленого хлориду кальцію у суміші з хлоридом калію або фторидом кальцію добувають металічний кальцій. Іншим методом добування кальцію є алюмінотермічний:

$2A1 + 6CaO \rightarrow 3CaO \cdot A1_2O_3 + 3Ca$.

Електролітичний метод добування барію складніший, ніж його аналогів. Металічний барій добувають відновленням його оксиду алюмінієм або силіцієм за температури 1200 °C:

$3BaO + Si \rightarrow BaSiO_3 + 2Ba$.

Алюмінотермічний метод застосовують також для добування стронцію і барію:

$2A1 + 4SrO \rightarrow SrO \cdot A1_2O_3 + 3Sr$.

2. Властивості і застосування елементів головної підгрупи II групи

Усі метали головної підгрупи II групи мають сріблястий блиск, проте блискучими залишаються на повітрі тільки Be і Mg, а лужноземельні метали швидко вкриваються плівкою оксидів та нітридів, яка не має захисних властивостей (на відміну від оксидної плівки на поверхні Be і Mg).

Температура плавлення і твердість металів цієї підгрупи значно вищі, ніж лужних металів. Берилій має таку саму твердість, як сталь, але крихкий; барій за твердістю близький до свинцю, його можна різати ножем. Усі інші метали цієї підгрупи досить м'які.

Будова кристалічних ґраток берилію та магнію гексагональна щільна, кальцію – крім гексагональної, буває ще гранецентрована кубічна, стронцію – тільки гранецентрована кубічна. Барій і радій кристалізуються в об'ємноцентрованих кристалічних ґратках. Оскільки метали цієї підгрупи мають різну структуру кристалів, фізичні властивості їх від берилію до радію змінюються неоднаково.

Найбільша подібність фізичних властивостей простежується для лужноземельних металів. Вони здатні розчинятися в рідкому аміаку з утворенням електропровідних розчинів. Після випаровування цих розчинів виділяються кристалічні речовини Me(NH3)6.

Згідно з електронною будовою метали головної підгрупи II групи у сполуках виявляють ступінь окиснення +2.

За величинами енергій іонізації можна зробити висновок, що активність металів зростає зі збільшенням протонного числа елементів, тобто від берилію до радію.

Найважче іонізується і збуджується атом берилію. Енергія переведення його атома із s^2-стану у збуджений s^1p^1-стан досить велика (260 кДж/моль).

Кальцій, стронцій, барій та радій окиснюються киснем повітря, перетворюючись на білі землисті порошки оксидів, які під час розчинення у воді дають луги (звідси назва – лужноземельні). Тому лужноземельні метали доцільно зберігати під шаром органічних інертних рідин.

Усі метали головної підгрупи II групи, як дуже активні, безпосередньо сполучаються з різними неметалами (киснем, сіркою, галогенами, вуглецем, силіцієм, а деякі і з воднем).

Кальцій, стронцій та барій під час нагрівання легко реагують з воднем з утворенням гідридів MeH_2. Це кристалічні речовини, які здатні реагувати з водою й окиснюватися киснем:

$CaH_2 + O_2 \rightarrow Ca(OH)_2\downarrow$;

$CaH_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 \downarrow + 2H_2\uparrow$.

Магній здатний утворювати гідрид MgH_2 під дією водню на метал за високого тиску і наявності каталізатора. Берилій з воднем безпосередньо не взаємодіє.

Взаємодія з водою термодинамічно можлива для всіх металів підгрупи берилію:

$Me + 2H_2O \rightarrow Me(OH)_2 + H_2\uparrow$.

Проте поверхня берилію вкрита стійкою оксидною плівкою, що не реагує з водою навіть за температури червоного жару. Магній стійкий проти дії холодної води, але енергійно взаємодіє з киплячою водою. Кальцій, стронцій і барій реагують з водою майже з такою самою швидкістю, як і літій.

Спорідненість до оксигену у берилію та його аналогів велика: величини Δ G0f оксидів цих елементів негативні, їх абсолютні значення більші, ніж 500 кДж/моль. Магній у вигляді порошку або стрічки горить на повітрі сліпучим полум'ям.

Метали головної підгрупи 11 групи легко розчиняються у розбавлених розчинах кислот-неокисників з виділенням водню:

$Be + 2HCl \rightarrow BeCl_2 + H_2\uparrow$.

Під час взаємодії з розбавленим розчином HNO_3 серед продуктів відновлення нітратної кислоти переважає нітрат амонію, тобто всі ці метали активні відновники:

$4Me^0 + 10HN^{+5}O_3 \rightarrow 4Me^{+2}(NO_3)_2 + N^{-3}H_4NO_3 + 3H_2O$.

Берилій здатний взаємодіяти також з лугами, чим і відрізняється від своїх аналогів:

$Be + 2NaOH + 2H_2O \rightarrow Na2[Be(OH)_4] + H_2\uparrow$.

Під час нагрівання берилію, магнію і лужноземельних металів з галогенами утворюються галогеніди $MeГ_2$ – кристалічні речовини (BeF_2 існує також у вигляді склоподібної маси), більшість із них добре розчиняється у воді з утворенням кристалогідратів.

Розглянуті метали реагують з азотом майже так само енергійно, як і з киснем (для MgO Δ G0f = -569, для Mg_3N_2 Δ G0f = -401 кДж/моль). Нітриди Me_3N_2 – це тугоплавкі речовини, які сильно гідролізують:

$Me_3N_2 + 6H_2O \rightarrow 3Me(OH)_2 + 2NH_3\uparrow$.

Карбіди берилію та його аналогів добувають у процесі взаємодії *MeO* з вуглецем за високої температури, наприклад (при температурі 2000°С):

$CaO + 3C \rightarrow CaC_2 + CO\uparrow$.

Карбіди піддаються гідролізу:

$Be_2C + 4H_2O \rightarrow 2Be(OH)_2 + CH_4\uparrow$.

$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2\downarrow + C_2H_2\uparrow$.

Метали головної підгрупи II групи здатні утворювати карбіди різних складу і будови: Be_2C, Mg_2C_3, BeC_2, MgC_2, CaC_2, SrC_2, BaC_2.

Карбід кальцію є похідним ацетилену, він має широке практичне застосування. Кристалічні ґратки CaC_2 аналогічні ґраткам NaC1.

Метали головної підгрупи II групи мають велике практичне застосування. Берилій завдяки легкості, твердості, корозійній стійкості і здатності гальмувати і відбивати нейтрони використовується у космічній техніці, атомній промисловості.

Широко застосовують різні берилієві сплави, зокрема сплав берилію з міддю (2 %) – берилієву бронзу, яка має таку саму твердість, як сталь, та високу механічну і хімічну стійкість. Берилієві сплави використовують у літакобудуванні, електротехнічній та електронній промисловості. Проте застосування берилію гальмується через шкідливу дію його на живий організм, отруйність та високу вартість металу.

Практично важливим металом є магній. Великі кількості магнію використовують для добування інших металів (титану, урану, рідкісноземельних елементів). Основна ж кількість металічного магнію використовується для добування сплавів, які, крім Mg, містять Al, Mn, Zn, Zr тощо. Це найлегші конструкційні матеріали, які застосовуються у літакобудуванні.

Магній використовується також як модифікатор чавуну, в органічному синтезі.

Кальцій застосовується у металотермії, зокрема у виробництві урану та торію, для добування сплавів із свинцем, з яких виготовляють підшипники. Металічний барій використовують під час металотермічного добування лантаноїдів та актиноїдів.

3. Оксиди та гідроксиди елементів головної підгрупи II групи

У промисловості і в лабораторії оксиди металів головної підгрупи II групи добувають не з самих металів, а термічним розкладанням відповідних карбонатів або гідроксидів. BaO зручно добувати нагріванням нітрату барію:

$2Ba(NO_3)_2 = 2BaO + 4NO_2 + O_2\uparrow$.

Оксиди *MeO* – тверді, тугоплавкі сполуки. Усі вони, за винятком BeO, що має тетраедричну будову, мають йонні кристалічні ґратки типу NaCI. Їхня хімічна активність зростає від BeO до BaO. За кімнатної температури BeO не взаємодіє з водою, кислотами, лугами, Me0 легко реагує з кислотами (з водою повільно), CaO і BaO енергійно взаємодіють не тільки з кислотами, а й з водою. BeO, на відміну від інших оксидів металів цієї підгрупи – амфотерний оксид. Під час сплавляння він взаємодіє як з основними, так і з кислотними оксидами:

$2BeO + SiO_2 \rightarrow Be_2SiO_4$;

$Na_20 + BeO \rightarrow Na_2BeO_2$.

У разі нагрівання BeO здатний взаємодіяти з кислотами і лугами:

$BeO + H_2SO_4 + 3H_2O \rightarrow [Be(H_2O)_4]SO_4$;

Сульфат тетрааква-берилію:

$BeO + 2NaOH + H_2O \rightarrow Na_2[Be(OH)_4]$.

Тетрагідроксоберилат натрію

Під час кристалізації сполук берилію з водних розчинів аквакомплекси переходять у кристалогідрати з чотирма молекулами води: $BeSO_4 \cdot 4H_2O$, $BeCl_2 \cdot 4H_2O$, $Be(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

Оксид магнію (палена магнезія) – це кристалічна речовина, що має температуру плавлення 2800 °C. Сильно прожарений MgO твердий, втрачає здатність розчинятися у воді і кислотах, його використовують для виготовлення різних вогнетривких виробів і штучних будівельних матеріалів – ксилоліту та фіброліту.

Оксид кальцію відомий під назвою *негашене,* або *палене вапно.* Після гашення водою утворюється *гашене вапно,* яке застосовується у виробництві соди, у будівництві.

Оксиди кальцію, стронцію, барію, радію та дрібнокристалічний оксид магнію здатні легко сполучатися з водою з утворенням основ *Me(OH)₂,* в той час як амфотерний гідроксид берилію $Be(OH)_2$ добувають непрямим способом. Гідроксид магнію розчиняється у розчині NH_4Cl, внаслідок чого відбувається реакція $Mg(OH)_2 + 2NH_4Cl \rightarrow MgCl_2 + 2NH_4OH$.

Перебіг цього процесу зліва направо зумовлений тим, що $Mg(OH)_2$ сильніша основа, ніж NH_4OH, дисоціацію якого послаблює наявність NH_4Cl. Тому металічний магній бурхливо реагує з водою за наявності NH_4C1 з виділенням водню (NH_4Cl розчиняє захисну плівку $Mg(OH)_2$ на поверхні металу).

Гідроксиди кальцію, стронцію, барію – сильні основи, які за силою поступаються лише гідроксидам s-елементів I групи. У ряду $Ca(OH)_2$ – $Sr(OH)_2$ – $Ba(OH)_2$ зростає основний характер гідроксидів. У цьому самому напрямку посилюються їх розчинність і термічна стійкість.

Розчин $Ba(OH)_2$ (баритова вода) – важливий лабораторний реактив для якісного виявлення вуглекислого газу. $Ca(OH)_2$ (вапняне молоко, гашене вапно) застосовується як дешева розчинна основа.

Крім оксидів, метали головної підгрупи II групи можуть утворювати й пероксиди. Найлегше утворюють пероксиди найактивніші метали.

У разі нагрівання BaO до 600 °C за наявності кисню утворюється пероксид барію:

$2BaO + O_2 \rightarrow 2BaO_2$.

Стійкість MeO_2 зменшується від BaO_2 до MgO_2 (BeO_2 не добуто).

Як свідчать властивості елементів головної підгрупи II групи, берилій і магній мають ряд особливостей, які відрізняють їх від інших елементів підгрупи. У сполуках берилію є значна частка ковалентного зв’язку. Це виявляється і в порівняно невеликій електропровідності їхніх розплавів, у процесах гідролізу солей за катіоном, у розчинності деяких сполук берилію в органічних розчинниках. У кристалах, розчинах, комплексах атом Be, перебуваючи у стані *sp3* -гібридизації, має координаційне число 4.

Гідроксид берилію (як і BeO) амфотерний. Берилій дещо здатний до комплексоутворення.

За хімічною природою всі бінарні сполуки берилію амфотерні.

Магній, як уже зазначалося, виявляє деяку подібність до літію. Для Mg і Li характерні нестабільність пероксидів, легкість добування нітридів, утворення кристалогідратів добре розчинних солей. Катіони Li^+ і Mg^{2+} однаково поводять себе в деяких аналітичних реакціях.

4. Солі елементів головної підгрупи II групи

Більшість нітратів, хлоридів, бромідів, йодидів, ацетатів, перхлоратів металів головної підгрупи II групи розчинні у воді. До малорозчинних належать сульфати (за винятком $BeSO_4$ і $MgSO_4$), карбонати, оксалати, фосфати, арсенати, фториди (за винятком BeF_2). Із зростанням протонного числа елементів розчинність їхніх солей і здатність до утворення кристалогідратів знижується, як і взагалі здатність до утворення комплексів із збільшенням радіусів йонів зменшується. І справді, $BaCl_2$ і $RaCl_2$ кристалізуються з двома молекулами води, а $CaCl_2$ і $MgCl_2$ утворюють кристалогідрат $MeCl_2 \cdot 6H_2O$. $CaCl_2$ використовується як осушник завдяки високій здатності до приєднання води.

Важливе промислове значення має хлорид гідроксомагнію Mg(OH)Cl (магнезіальний цемент), який утворюється згідно з рівнянням:

$$MgO + MgCl_2 + H_2O \rightarrow 2Mg(OH)Cl.$$

Магнезіальний цемент – в’яжучий матеріал, використовується для виготовлення точильних каменів, млинових жорен.

Розчинність сульфатів від берилію до радію помітно знижується саме через послаблення гідратації катіонів. Сульфати барію і радію осідають з розчину без молекул води, сульфат кальцію кристалізується з двома молекулами води $CaSO_4 \cdot 2H_20$, сульфат магнію $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, а сульфат берилію – з чотирма і шістьма – $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ і $BeSO_4 \cdot 6H_2O$. Отже, добре розчинними у воді є сульфати берилію і магнію.

$BaSO_4$ утворюється у вигляді дрібнокристалічного білого осаду під дією на розчинні солі барію сульфат-іонів; під назвою бланфікс використовується як біла фарба, в медицині.

Карбонати металів цієї підгрупи можна добути взаємодією CO_2 з гідроксидами або за реакцією обміну між розчинними солями і карбонатами лужних металів. Карбонати берилію і магнію легко гідролізують з утворенням основних карбонатів: $4MgCO_3 \cdot Mg(OH)_2 \cdot 5H_2O$. Основні карбонати берилію мають змінний склад, середні карбонати магнію і берилію можна добути лише в разі надлишку CO_2.

Під дією на осад карбонату кальцію надлишку оксиду карбону (IV) утворюється розчинний гідрогенкарбонат:

$CaCO_3 + CO_2 + H2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$.

Карбонати елементів підгрупи берилію погано розчиняються у воді, розчинність їх, як і сульфатів, зменшується зі збільшенням протонних чисел їхніх атомів. Карбонати елементів головної підгрупи II групи менш стійкі, ніж карбонати лужних металів, через відмінність зарядів і радіусів катіонів. Термічна стійкість карбонатів від $BeCO_3$ до $BaCO_3$ зростає. Під час нагрівання карбонати розкладаються:

$Me CO_3 \rightarrow MeO + CO_2 \uparrow$.

Температура розкладання карбонатів магнію, кальцію, стронцію і барію дорівнює відповідно 350, 825, 1350 і 1450 °С.

Практично найважливішим і найпоширенішим є карбонат кальцію. Це, наприклад, мармур – цінний будівельний матеріал. Прозорий вапняковий, або ісландський, шпат використовується підчас виготовлення оптичних приладів, крейда – у скляній промисловості. Великі кількості вапняку застосовуються в цементній промисловості. Термічним розкладанням вапняку добувають негашене вапно і вуглекислий газ.

Природний карбонат магнію (магнезит) використовується для добування оксиду магнію.

Під назвою біла магнезія у медицині, косметиці, паперовій та гумовій промисловості застосовують основний карбонат магнію.

Питання для самоконтролю

1. Подібність яких властивостей дозволяє говорити про діагональну схожість літію та магнію?

2. Чому властивості берилію та магнію відрізняються від властивостей кальцію, барію, стронцію?

3. Поясніть, чому метали II А підгрупи мають більш високі температури плавлення та кипіння, ніж метали I А підгрупи. Як ще відрізняються їх фізичні властивості?

4. Опишіть хімічні властивості елементів підгрупи I А та II А. Вкажіть схожість та відмінність між елементами цих груп.

5. Охарактеризуйте здатність елементів II А підгрупи до взаємодії з водою.

6. Як змінюються основні властивості оксидів та гідроксидів елементів другої групи зі збільшенням порядкового номера елементу? Напишіть рівняння реакцій, що характеризують амфотерні властивості берилій оксиду та гідроксиду.

7. Напишіть рівняння реакцій між:

а) магнієм та концентрованою сульфатною кислотою;

б) кальцієм та водою;

в) магнієм та розбавленою хлоридною кислотою;

г) берилієм гідроксидом та розчином калію гідроксиду.

8. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити перетворення:

$Ca \rightarrow Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 \rightarrow CaO \rightarrow CaCl_2 \rightarrow Ca$;

$MgO \rightarrow Mg \rightarrow Mg(OH)_2 \rightarrow MgCO_3 \rightarrow MgO \rightarrow MgCl_2$.

9. Напишіть чотири неоднотипні рівняння реакцій, в процесі яких відбувається утворення: а) кальцій гідроксиду; б) магній сульфату.

Вкажіть їх промислове значення.

10. Як хімічним шляхом можна зменшити твердість води?

1.9. Хімія елементів III групи

План

1. Бор та його сполуки.
2. Алюміній та його сполуки.
3. Галій, індій, талій та їх сполуки.

1. Бор та його сполуки

Бор (англ. *boron*) – хімічний елемент. Символ B, ат. н. 5, ат.м. 10, 811. Неметал. Темно-сірі кристали. У природі існує у вигляді боратів. Має понад 10 алотропних модифікацій. Кларк 5·10-3 % за масою. Аморфний бор існує у вигляді коричневого порошку. Найважливіші мінерали – бура та керніт.

Із старовини в ювелірній справі застосовувалася сполука бура, що містила бор, відома середньовічним алхімікам під арабською назвою burag і латинським, – borax. Буру використовували як плавень – для паяння золота і срібла, для додання легкоплавкості глазурі і склу. На початку XVII століття з бури було отримано речовину, яку пізніше стали називати борною кислотою. У 1808 році французькі хіміки Л. Ж. Гей-Люссак і Л. Тенар та англійський хімік Г. Деві, що запізнився на 9 днів, повідомили про відкриття елементу. Вони отримали його прожаренням борної кислоти з металевим калієм, який незадовго перед цим був відкритий Г. Деві. Після отримання речовини французькі хіміки дали назву елементу бор, а Г. Деві – борон (лат. Boron), останнє збереглося в англійській мові.

Отримання

Кристалічний бор. У промисловості з природних боратів сплавом із содою отримують буру. При обробці природних мінералів бору сірчаною кислотою утворюється борна кислота. З борної кислоти H_3BO_3 прожаренням отримують оксид B_2O_3, а потім його або буру відновлюють активними металами (магнієм або натрієм) до вільного бору.

При цьому у вигляді сірого порошку утворюється аморфний бор. Кристалічний бор високої чистоти можна отримати

перекристалізацією, але в промисловості його отримують електролізом розплавлених флуороборатів або термічним розкладанням парів броміду бору BBr_3 на розжареному до 1000–1500 °C танталовому дроті у присутності водню. Можливо також використання крекінгу бороводнів.

Фізичні властивості. Надзвичайно тверда речовина (поступається тільки алмазу, нітриду вуглецю, нітриду бору (боразону), карбіду бору, бор-вуглець-кремнію, карбіду скандію-титану). Крихкий, володіє напівпровідниковими властивостями (широкозонний напівпровідник).

Хімічні властивості. Бор вельми інертна речовина, нерозчинна у воді і кислотах. Горить у флуорі.

Застосування. Застосовують сполуки бору в металургії, медицині, ядерній фізиці, електроніці тощо. Бор знаходить застосування у вигляді добавки при отриманні корозійно стійких і жаростійких сплавів. Поверхневе насичення сталевих деталей бором підвищує їх механічні і антикорозійні властивості. Карбіди бору (B_4C і $B_{13}C_2$) володіють високою твердістю, це – хороші абразивні матеріали. Раніше вони широко використовувались для виготовлення свердел, вживаних зубними лікарями (звідси назва бормашина). Карбід бору застосовується в компактному вигляді для виготовлення газодинамічних підшипників.

Бор (у вигляді волокон) слугує зміцнюючою речовиною багатьох композиційних матеріалів. Сам бор і його з’єднання – нітрид BN та інші – використовуються як напівпровідникові матеріали і діелектрики, алмазоподібна модифікація нітриду бору (боразон) за твердістю майже не поступається алмазу і застосовується як важливий абразивний і різцевий матеріал. Газоподібні BF використовують у лічильниках теплових нейтронів.

Бор (його нуклід 10B) характеризується високим ефективним перерізом захоплення теплових нейтронів ($3 \cdot 10^{-25}$ м²). Важливо, що при цій ядерній реакції виникають тільки стабільні ядра. Тому чистий бор і, особливо, його сплави застосовують у вигляді матеріалів, що поглинають нейтрони, при виготовленні для ядерних реакторів регулюючих стрижнів, що уповільнюють або припиняють реакції ділення.

Близько 50 % природних і штучних сполук бору використовують при виробництві скла (так звані боросилікатні типи скла), близько 30 % – при виробництві миючих засобів. Майже 4–5 % з'єднань бору витрачається при виробництві емалей, глазурі, металургійних флюсів.

У медицині як антисептичний засіб використовується бура і борна кислота (у вигляді водно-спиртових розчинів). У побуті буру або борну кислоту використовують для знищення побутових комах, зокрема тарганів (бура, потрапляючи в органи травлення таргана, кристалізується, і гострі голчаті кристали, що утворилися, руйнують тканини цих органів).

Окремо також варто вказати на те, що сплави бор-вуглець-кремній володіють надвисокою твердістю і здатні замінити будь-який шліфувальний матеріал (крім нітрида вуглецю, алмазу, нітриду бору з мікротвердістю), а за вартістю і ефективністю шліфування (економічною) перевершують усі відомі людству абразивні матеріали. Ряд органічних похідних бору є надзвичайно ефективними ракетними паливами (диборан, тетраборан, пентаборан та ін.), а деякі полімерні сполуки з воднем і вуглецем є надзвичайно стійкими до хімічних дій і високих температур, наприклад широко відомий пластик Карборан-22.

2. Алюміній та його сполуки

Алюміній (*Al*) (англ. *aluminium*) – хімічний елемент III групи періодичної системи, його атомний номер 13, відносна атомна маса 26,9815. У природі існує єдиний стабільний ізотоп 27Al. Третій за вмістом елемент (і найпоширеніший метал) земної кори (після кисню і кремнію), що становить близько 8 % від її маси.

Назва *алюміній* походить від слова *alumen* (галун), яке, в свою чергу, виникло за Ісідором (VII ст. до н. е.), у зв'язку з застосуванням цієї речовини як протрави для фарбування: *«Alumen vocatur a lumin e, quod lumen coloribus praestat tingendis»*. Пліній описує галуни і їх затосування і знаходить згадку про них ще в Геродота (V ст. до н. е.) під назвою σττπτηρία. Однак в той час галуни (тобто $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) не відрізняли від сполук, діючих

аналогічно їм, наприклад залізного купоросу. У чистому вигляді галуни були отримані, очевидно, алхіміками. *Земля*, яка була в основі галунів, тобто оксид алюмінію, була вперше отримана в 1754 році Маргграфом, і пізніше отримала назву *глинозем*.

Гемфрі Деві в 1808 році визначив існування металу основи галунів і назвав його *алюміум*, а пізніше *алюмінум*. Протягом 1808–1810 років він намагався електролітично виділити цей метал з глинозему, проте це йому не вдалося.

Вперше отримати металічний алюміній вдалося датському фізику Гансу Крістіану Ерстеду в 1825 році термічним відновленням безводного хлориду алюмінію амальгамою калію.

Цей спосіб був вдосконалений Фрідріхом Велером, який замість амальгами застосував чистий калій у 1827 році. Веллеру також належить перший приблизно точний опис властивостей металу.

У 1854 році Анрі Сент-Клер Девіль вдосконалив метод Веллера і налагодив промислове виробництво алюмінію. Девіль у процесі отримання алюмінію замінив калій дешевшим натрієм, а також хлорид алюмінію сумішшю $AlCl_3$ з NaCl, за рахунок чого компоненти суміші перебували в розплавленому стані. Досліди на заводі Жавеля завершилися успішно і 18 липня 1855 року були отримані перші злитки металу масою 6–8 кг, які і були показані на Всесвітній виставці в Парижі [3]. В той час алюміній був настільки дорогим, що на виставці він був виставлений поряд зі скарбами з державної казни, а імператор Наполеон III використовував посуд з алюмінію на державних прийомах.

У 1865 році російський вчений Микола Бекетов застосував реакцію взаємодії між кріолітом і магнієм для отримання алюмінію. Його спосіб мало чим відрізнявся від способу Девілля, але був простішим. У німецькому місті Гмелінгемі в 1885 році був збудований завод, який працював за методом Бекетова, де за п’ять років було отримано 58 т алюмінію – більше 1/4 всього світового виробництва алюмінію протягом 1854–1890 років.

Добування алюмінію хімічним способом не могло забезпечити промисловість дешевим металом, тому дослідникам довелося шукати інших способів виробництва алюмінію.

Ще в 1854 році Бунзену вдалося отримати алюміній електролітичним шляхом, а саме електролізом подвійного хлориду натрію і алюмінію.

У 1886 році Пауль Еру в Франції і Чарльз Холл в США майже одночасно, незалежно один від одного, запропонували добувати алюміній електролізом глинозему, розплавленного в кріоліті, чим започаткували сучасний спосіб добування алюмінію.

Поширення в природі. Алюміній за розповсюдженням у земній корі займає третє місце. Його вміст в літосфері, згідно з А. П. Виноградовим, 8,05 %. Глобальні запаси алюмінію на Землі (в межах ноосфери) становлять $1{,}2 \cdot 10^9$ т (2000 р.), термін їх вичерпання за прогнозами Римського клубу – 55 років.

У природі алюміній зустрічається винятково у вигляді сполук, входить до складу 270 мінералів. Найбільш розповсюдженими з них є подвійні силікати (польові шпати, слюди та ін.) і продукти їх вивітрювання – глини. З подвійних силікатів найважливіші: калієвий польовий шпат або ортоклаз $K[AlSi_3O_8]$, натрієвий польовий шпат або альбіт $Na[AlSi_3O_8]$, кальцієвий польовий шпат або анортит $Ca[Al_2Si_2O_8]$, плагіоклаз (ізоморфні суміші кальцієвого і натрієвого польового шпату: олігоклаз, андезин, лабрадорит); слюди: біотит, мусковіт, цінвальдит і лепідоліт. Близькі до польових шпатів нефелін Na[AlSiO4] і лейцит $K[AlSi_2O_6]$. Відомі подвійні силікати кальцію і алюмінію – цоїзит, епідот і везувіан, подвійний силікат магнію і алюмінію – кордієрит. Силікат алюмінію Al_2SiO_5 зустрічається у вигляді мінералів: кіаніту, силіманіту і андалузиту. З алюмосилікатів, що містять флуор, можна відмітити топаз $Al_2(OH, F)_2[SiO_4]$.

Оксид алюмінію зустрічається у вигляді корунду і наждаку. Найважливіше джерело добування алюмінію – боксит – складається з мінералів беміту і діаспору AlOOH і гідраргіліту (гібситу) $Al(OH)_3$ (найбільші родовища в Австралії, Бразилії, Гвінеї, Ямайці). Важливим мінералом алюмінію є також кріоліт Na_3AlF_6.

Фізичні властивості. Алюміній – сріблясто-білий легкий метал, добрий провідник тепла і електрики, пластичний, легко піддається механічній обробці.

Кристалічна структура і атомний радіус

Алюміній має кубічну гранецентровану кристалічну ґратку (просторова група Fm3m). Найближча відстань між двома атомами становить 2,863Å. Прийнятий період кристалічної ґратки алюмінію a = 4,0414 Å при кімнатній температурі. Кристалічна ґратка стабільна при температурах від 4К і до температури плавлення 933 К. Параметр ґратки слабо змінюється від наявності домішок.

Атомний радіус алюмінію визначений як половина між найближчими атомами-сусідами в кристалічній структурі і рівний 1,43Å. В кристалічній структурі алюмінію металічний зв'язок.

Густина. Теоретична густина алюмінію обрахована за параметрами його кристалічної гратки становить 2,69872 г/см³. Експериментальні дані густини для полікристалічного алюмінію 99,996 % чистоти становлять 2,6989 (при 20 °С) г/см³, а для монокристалів – на 0,34 % вище.

Так, густина розплавленого алюмінію чистотою 99,996 % на 6,6 % менше, ніж у твердого металу, і при температурі 973 К становить 2357 кг/м³ і майже лінійно знижується до 2304 кг/м³ при температурі 1173 К.

Термічне розширення. Коефіцієнт термічного розширення α відпаленого алюмінію чистотою 99,99 % при температурі 293 К становить $23 \cdot 10^{-6}$ і практично лінійно зростає до $37{,}3 \cdot 10^{-6}$ $К^{-1}$ при температурі 900 К.

Теплопровідність. Теплопровідність повністю відпаленого алюмінію в твердому стані знижується зі зростанням температури від 2,37 (298 К) до 2,08 $Вт \cdot см^{-1} \cdot К^{-1}$ (933,5 К) і при температурах вище 100 К вона малочутлива до чистоти металу.

При нагріванні алюмінію і переході його з твердого стану в рідкий у нього різко зменшується теплопровідність: з 2,08 до 0,907 $Вт \cdot см^{-1} \cdot К^{-1}$, а далі зі ростанням температури вона збільшується і при температурі 1000 °С складає вже 1,01 $Вт \cdot см^{-1} \cdot К^{-1}$.

Електропровідність. Питомий опір алюмінію високої чистоти (99,99 %) при температурі 20 °С становить $2{,}6548 \cdot 10^{-8}$. Провідність алюмінію значно залежить від його чистоти, причому вплив різних домішок залежить не тільки від концентрації цієї

домішки, а й від того, чи вона перебуває в твердому розчині чи поза ним. Найбільш підвищують опір алюмінію домішки хрому, літію, мангану, магнію, титану і ванадію. Питомий опір ρ (мкОм·м) відпаленого алюмінієвого дротика, залежно від вмісту домішок, (%) можна приблизно визначити за формулою:

$$\rho = 0{,}0264 + 0{,}007Si + 0{,}0007Fe + 0{,}04(Ti + V + Cr + Mn)$$

При температурі 1,175 ± 0,001 К алюміній переходить у надпровідний стан.

Питомий опір алюмінію під час переходу з твердого стану в рідкий стрибком зростає з 11 до 24 МкОм·см.

Плавлення і кристалізація. Температура плавлення алюмінію чутлива до чистоти металу і для високочистого алюмінію (99,996 %) становить 933,4 К (660,3 °С), а температура початку кристалізації алюмінію за Міжнародною шкалою температур (1968 р.) вважається рівною 660,37 °С і використовується протягом десятків років для калібрування термопар. Підвищення зовнішнього тиску збільшує температуру плавлення алюмінію, і вона досягає 700 °С при тиску близько 100 МПа.

Температура кипіння алюмінію становить приблизно 2452 °С, прихована теплота плавлення чистого алюмінію – 397 Дж·г$^{-1}$, а прихована теплота випаровування 9462Дж·г$^{-1}$.

Питома теплоємність *Ср* алюмінію при 0 °С становить 0,90 Дж·г$^{-1}$·К$^{-1}$, зі збільшенням температури вона зростає і визначається рівнянням:

$$Cp = C_0 + bT,$$

де C_0 – теплоємість при температурі 0 °С; $b = 2{,}96 \cdot 10^{-3}$; T – температура, К.

Поверхневий натяг. Поверхневий натяг σ має максимальне значення при температурі плавлення і зі ростанням температури він знижується:

$$\sigma = 868 - 0{,}152(t - tn),$$

де σ – поверхневий натяг, Н/м; t – температура, °С; tn – температура плавлення алюмінію, °С.

В'язкість. В'язкість алюмінію при температурі плавлення становить 0,012 Па·с і збільшується при наявності навіть невеликого вмісту твердих включень, наприклад, оксиду

алюмінію і нерозчинних домішок. Зі ростанням температури в'язкість знижується. Легуючі добавки Ti, Fe, Cu збільшують, а Si і Mg знижують в'язкість сплаву.

Термодинамічні властивості

Основні термодинамічні властивості алюмінію в рідкому і твердому станах наведені в таблиці (температура в Кельвінах, теплоємність, ентропія і ентальпія в Дж·моль$^{-1}$·К$^{-1}$).

Алюміній належить до головної підгрупи третьої групи періодичної системи елементів, його порядковий номер – 13. Електронна конфігурація алюмінію – $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. На зовнішньому енергетичному рівні знаходиться три валентних електрони, тому в хімічних сполуках алюміній зазвичай трьохвалентий. Менш характерні ступені окиснення +1 і +2, можливі тільки вище 800 °С в газовій фазі. Енергія іонізації алюмінію $Al^0 \rightarrow Al^+ \rightarrow Al^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ відповідно дорівнює 5,984, 18,828, 28,44 еВ.

Спорідненість до електрона 0,5 еВ. Електронегативність за полінгом 1,61, атомний радіус 0,143 нм, йонний радіус Al^{3+} (у дужках вказанні координаційні числа) 0,053 нм (4), 0,062 нм (5), 0,067 нм (6).

Алюміній – хімічно активний елемент. В електрохімічному ряді напруг він стоїть поруч з лужними і лужноземельними елементами. Його стандартний електродний потенціал рівний −1,67 В.

При звичайних умовах алюміній легко взаємодіє з киснем повітря і вкривається тонкою ($2 \cdot 10^{-5}$ см), але міцною оксидною плівкою Al_2O_3 (пасивація), яка захищає його від дальшого окислення, обумовлюючи цим високу корозійну стійкість, надає йому матового вигляду і сіруватого кольору. Однак при вмісті в алюмінію чи навколишньому середовищі ртуті, натрію, магнію, кальцію, силіцію, міді і деяких інших елементів міцність оксидної плівки і її захисні властивості різко знижуються.

При 25 °С алюміній реагує з хлором, бромом, йодом, утворюючи відповідно хлорид алюмінію $AlCl_3$, бромід алюмінію $AlBr_3$, йодид алюмінію AlI_3, при 600 °С – з фтором утворюючи фторид алюмінію AlF_3.

Порошкоподібний алюміній при температурі вище 800 °С утворює з азотом нітрид алюмінію. При взаємодії атомарного водню з парами алюмінію при −196 °С утворюється гідрид (AlH)x (x=1, 2). Вище 200 °С алюміній реагує з сіркою даючи сульфід Al_2S_3. З фосфором при 500 °С утворює фосфід AlP. При взаємодії розплавленого алюмінію з бором утворюються бориди AlB_2, AlB_{12}. При 1200 °С алюміній реагує з вуглецем, утворюючи карбід алюмінію Al4C3. У присутності розплавлених солей (кріоліт та ін.) ця реакція протікає при меншій температурі – 1000 °С.

Вище 800 °С можуть утворюватися сполуки одновалентного алюмінію, наприклад з рядом металів і неметалів алюміній утворює сплави, в яких містяться інтерметалічні сполуки – алюмініди, зазвичай досить тугоплавкі і володіють високою твердістю і жаростійкістю.

Завдяки утворенню оксидної плівки алюміній досить стійкий не тільки щодо повітря, а й води. З водою алюміній не взаємодіє навіть при нагріванні. Але коли оксидну плівку зруйнувати, алюміній енергійно взаємодіє з водою, витісняючи водень.

Алюміній має амфотерні властивості, він реагує з кислотами і лугами.

Він легко взаємодіє з розбавленими азотною і сульфатною кислотами.

Розбавлені, а також міцні HNO_3 і H_2SO_4 на алюміній майже не діють. Щодо ортофосфатної і оцтової кислот алюміній стійкий. Чистий метал також стійкий до хлоридної кислоти, але звичайний технічний у ній розчиняється.

У розчинах сильних лугів (NaOH, KOH) алюміній розчиняється з виділенням водню і утворенням алюмінатів. Досить енергійно він роз'їдається також розчином NH_4OH.

Отримання. Алюміній отримують електролізом розчину глинозему (техн. Al2O3) в розплавленому кріоліті $Na_3[AlF_6]$ при 950–960 °С. Склад електроліту 75-90% за масою $Na_3[AlF_6]$, 5–12 % AlF_3, 2–10 % CaF_2, 1–10 % Al_2O_3, молярне відношення NaF/AlF_3 = 2,20–2,85 .

Промисловий комплекс з отримання алюмінію включає виробництво глинозему з алюмінієвих руд, кріоліту та інших фторидів, вуглецевих анодних і футеровочних матеріалів і власне електролітичне отримання алюмінію.

Електроліз проводять в апаратах, катодом в яких служить дно ванни, анодом – попередньо обпалені вугільні блоки або самообпалюючі електроди, поміщені в розплавлений електроліт. У розплаві відбуваються такі реакції:

$Na_3[AlF_6] \leftrightarrow 3Na+ + 2F^- + AlF^{-4}$

$AlF^{-4} \leftrightarrow F^- + AlF_3$

$AlF_3 \leftrightarrow F^- + AlF_2^+$

$AlF_2^+ \leftrightarrow F^- + AlF^{2+}$

$AlF^{2+} \leftrightarrow F^- + Al^{3+}$

$Al_2O_3 \leftrightarrow AlO^+ + AlO^{-2}$, $AlO^{-2} \leftrightarrow Al^{3+} + 2O^{2-}$

$AlO^+ \leftrightarrow Al^{3+} + O^{2-}$, $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al^0$

$2O^{2-} - 4e \rightarrow O_2$

Розплавлений алюміній при температурі електролізу важчий, ніж електроліт, тому накопичується на дні ванни. На аноді виділяється O_2, який взаємодіє з вуглецем анода, який вигорає, утворюючи CO та CO_2.

Густина струму на аноді 0,7–0,9 А/см², на катоді – 0,4–0,5 А/см², для різних типів електролізерів сила струму становить 100–250 кА, робоча напруга 4,2-4,5 В.

Для отримання 1 т чорнового алюмінію витрачається 14500–17500 кВт·год електроенергії, 1925–1930 кг глинозему, 500–600 кг анодного матеріалу, 50–70 кг фтористих солей. Добова продуктивність однієї ванни середньої потужності – від 550 до 1200 кг алюмінію. Алюміній відбирають з електролізера один раз на 1–2 доби.

Алюміній високої чистоти (не більше 0,05 % домішок) отримують електролітичним рафінуванням чорнового алюмінію, який містить до 1 % домішок. Як електроліт, найчастіше використовують розплав $Na_3[AlF_6]$, $BaCl_2$ (до 60 %).

NaCl (до 4 %). Для отримання алюмінію особливої чистоти (не більше 0,001 % домішок) застосовують зонну плавку.

Алюміній розливають у злитки, які потім переробляють у листи, фольгу, профілі, дріт. Він добре зварюється, піддається куванню, штампуванню, прокатці, волочінню і пресуванню, а також обробляється методами порошкової металургії.

Застосування. Завдяки таким властивостям, як мала густина, висока тепло- і електропровідність, висока пластичність і корозійна стійкість, достатньо високі міцністні властивості (особливо в сплавах) і багатьом іншим цінним якостям, алюміній отримав винятково широке розповсюдження в різноманітних галузях сучасної техніки і відіграє найважливішу роль серед кольорових металів. Його широкому розповсюдженню сприяє найнижча вартість серед усіх кольорових металів.

Важливою особливістю застосування алюмінію в техніці є те, що він досить складно піддається пайці та лудінню. Хімічно стійка оксидна плівка, утворювана на його поверхні, важко видаляється за допомогою звичайних флюсів. З огляду на це, починаючи з кінця 1930-х років, ведеться пошук нових методів пайки, спеціально призначених для алюмінію та його сплавів, одним з яких є ультразвукове паяння із застосуванням м’яких припоїв.

Чистий алюміній застосовується у виробництві фольги, яка широко використовується для виробництва електролітичних конденсаторів і пакувальних матеріалів для харчових продуктів. Завдяки дешевизні і високій провідності, меншій густині алюміній майже повністю витіснив мідь з виробництва провідникової продукції (дроти, кабелі, шинопроводи та ін.) Також алюміній застосовують у виготовленні корпусів і охолоджувачів діодів, спеціальної хімічної апаратури.

Покриття з алюмінію наносять на стальні вироби для підвищення їх корозійної стійкості. Способи нанесення: розпилення (для захисту стальних виробів, що експлуатуються в приморських зонах, на хімічних підприємствах); занурення в розплав (для отримання алюмінованих стальних стрічок); плакіювання прокатуванням (біметалічні стрічки); вакуумне напилення (для алюмінування стрічок зі сталі, тканин, паперу і пластмас, інструментальних дзеркал); електрохімічний спосіб (для отримання матеріалів і виробів із захисно-декоративними властивостями).

Сплави алюмінію. Головне застосування алюмінію – виробництво сплавів на його основі. Алюміній – основа легких сплавів. Легуючі добавки (мідь, кремній, магній, цинк, манган) вводять в алюміній головним чином для підвищення його міцності. Широко розповсюджені *дуралюміни*, які містять мідь та магній, *силуміни*, в яких основними добавками є кремній, *магналій* (сплав алюмінію з 9,5–11,5 % магнію). Головними перевагами всіх сплавів алюмінію є їх мала густина (2,5–2,8 г/см³), висока міцність (у перерахунку на одиницю ваги), задовільна стійкість проти атмосферної корозії, порівняно мала вартість та легкість отримання та обробки. Алюмінієві сплави використовують у ракетній техніці, в авіа-, авто-, судно- та приладобудуванні та в багатьох інших галузях промисловості. Раніше використовували для виробництва посуду. За частотою використання сплави алюмінію займають друге місце після сталі та чавуну.

3. Галій, індій, талій та їх сполуки

Галій, індій і талій – рідкі розсіяні елементи, які знаходяться у природі в розпиленому стані. Вони не мають власних мінеральних утворювань, а є супутниками у малих кількостях в інших елементів – міді, свинцю, цинку, алюмінію, заліза та ін.

Усі три елементи були отримані майже одночасно (у другій половині 19 ст.) спектральним аналізом.

Сировиною для отримання цих металів є відходи виробництва кольорових металів, в яких вони концентруються. Для промислового отримання галію використовують топочні нальоти, які утворюються при спалюванні міднистих сланців, а індія – відходи від переробки цинкових та інших руд.

Вільний галій – твердий, малоковкий, порівняно легкий метал сріблясто-білого кольору із синюватим відтінком, схожий на алюміній. У сухому повітрі при звичайній температурі стійкий, але у вологому повітрі тускніє, поступово окисляється. Як і алюміній, він має амфотерні властивості, розчиняється в кислотах і лугах. При нагріванні енергійно реагує з оксигеном, галогенами, сульфуром. Особливість галію – високе стиснення у рідкому стані.

Вільний індій – метал сріблясто-білого кольору. При звичайній температурі у повітрі стійкий, але у вологому повітрі окислюється. При накалюванні у повітрі – згорає з утворенням триокиси In_2O_3. Стійкий до дії води і розчинів луги, але розчиняється в розбавлених мінеральних кислотах.

Вільний талій – метал голубувато-сірого кольору, ковкий, ріжеться ножем. У повітрі у звичайних умовах швидко покривається сірою плівкою окису. У сухому повітрі стійкий, у вологому швидко окислюється. Безпосередньо реагує з водою, при цьому утворюється розчинна у воді гідрозакис TlOH; реагує з кислотами, особливо активно з азотною кислотою.

Окись галію Ga_2O_3 – речовина білого кольору, індія In_2O_3 – жовтуватого кольору, талію Tl_2O_3 – коричневого кольору. У талію відома закис – Tl_2O – чорного кольору, розчинна у воді з утворенням луги, яка роз'їдає скло. У воді ці окиси практично не розчинні. Розчинність їх у кислотах збільшується від галію до талію.

Гідроокиси $Ga(OH)_3$, $In(OH)_3$, які отримують з солей, – студенисті осади, які не розчиняються у воді, але розчиняються у кислотах і розчинах сильних луг з утворенням галатів та індатів. $Ga(OH)_3$ розчиняється також у концентрованому розчині NH_4OH, причому амфотерні властивості у $In(OH)_3$ виражені слабше, ніж у $Tl(OH)_3$, а у $Ga(OH)_3$ – сильніше. Гідроокис талію $Tl(OH)_3$ як більш сильна основа у лугах майже не розчиняється.

Солі цих металів, утворені сильними кислотами, добре розчинні у воді, гідролізуються з утворенням кислого середовища. Солі слабких кислот гідролізуються значно сильніше, а багато з них підвернені повному гідролізу. Так як трьохвалентний талій легко переходить в одновалентний, солі його мають явно виражені властивості окислювача.

Застосування галію, індію, талію. Для галію характерна низька температура плавлення (+29,78°C) та висока температура кипіння (2300°C). Ця обставина дозволяє використовувати його у високотемпературних термометрах, в пожежних сигналах, а також при виготовленні оптичних дзеркал, як каталізатора в органічному синтезі. З металами галій утворює низькоплавкі сплави.

Індій використовується більш широко. Добавки його до деяких сплавів значно підвищує їх стійкість до корозії, а також твердість. Сильно виражений металічний блиск дозволяє використовувати його для прожекторних дзеркал.

Талій використовують у сплавах із свинцем, сріблом, міддю та ін. металами, причому деякі з них мають високу провідність при низьких температурах. Використовують талій також в оптиці для отримання стекол з досить високим коефіцієнтом переломлення.

Сполуки індію і талію отруйні. Із солей талію виготовляють деякі отрути для боротьби з гризунами. Невеликі дози сполук індію стимулюють ріст волосся, що може найти застосування у тваринництві. Невеликі дози талію викликають випадіння волосся.

Питання для самоконтролю

1. Охарактеризуйте будову атомів елементів III А групи. Які електронні конфігурації вони мають в основному та збудженому станах?

2. Проаналізуйте характер зміни атомних радіусів, енергій іонізації, спорідненості до електрону та електронегативності атомів у ряду B – Tl. Чим зумовлена немонотонність зміни атомних характеристик?

3. Які ступені окиснення характерні для сполук вказаних елементів? Як і чому змінюється стійкість сполук з вищим ступенем окиснення при переході від бору до талію? Яким чином досягається для бору координаційне число 4?

4. Як можна пояснити різницю фізичних та хімічних властивостей бору та алюмінію? Порівняйте властивості простих речовин. Проілюструйте їх відповідними рівняннями реакції.

5. Як у промисловості добувають алюміній та бор?

6. Проаналізуйте властивості оксидів та гідроксидів бору. Чим зумовлена здатність бору утворювати численні оксигеновмісні аніони?

8. Охарактеризуйте кислотно-основні властивості оксидів, гідроксидів алюмінію, галію, індію та талію. На чому засновано

застосування алюміній сульфату для очистки води? Назвіть інші сфери застосування алюмінію.

9. Проаналізуйте властивості водневих сполук елементів III А групи.

10. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити перетворення:

$Al \rightarrow Na_2AlO_3 \rightarrow Al_2O_3 \rightarrow Al(OH)_3 \rightarrow AlCl_3 \rightarrow Na_3[Al(OH)_6]$.

$BCl_3 \rightarrow H_3BO_3 \rightarrow B_2O_3 \rightarrow B \rightarrow NaBO_2$.

Тема 1.10. Хімія елементів IV групи

План

1. Карбон та його характеристика.
2. Силіцій та його характеристика.
3. Германій, станум, плюмбум: добування та властивості.

1. Карбон та його характеристика

Карбон С – хімічний елемент з атомним номером 6. Карбон належить до групи 14 періодичної системи за сучасною класифікацією або до основної підгрупи IV групи за старою класифікацією. Простої речовини під назвою *вуглець* не існує, різні алотропні видозміни карбону мають свої власні назви.

Карбон є одним із поширених елементів земної кори, складаючи близько 0,1 % її маси. Сполуки вуглецю є основою всіх живих організмів.

Загальна характеристика. За звичайних умов вуглець хімічно інертний, при високих температурах сполучається з багатьма елементами, виявляючи сильні відновні властивості. Найважливіша властивість вуглецю – здатність його атомів утворювати міцні хімічні зв'язки як між собою, так і з іншими елементами. Здатність вуглецю утворювати 4 рівнозначні валентні зв'язки з іншими атомами дозволяє будувати вуглецеві скелети різних типів (лінійні, розгалужені, циклічні); саме цими властивостями і пояснюється виняткова роль вуглецю в будові органічних сполук і, зокрема, всіх живих організмів.

Алотропні видозміни. Алмаз – прозора, безбарвна або трохи забарвлена домішками в різноманітні відтінки кристалічна речовина. Для відшліфованих алмазів, діамантів, характерна особлива гра світла, зумовлена сильним заломленням на гранях.

В алмазі кожен атом Карбону утворює ковалентні зв'язки із чотирма іншими атомами. Як наслідок, утворюється гранецентрована кубічна структура із двох підґраток, що отримала назву структури алмазу. Така структура характерна також для інших елементів 14 підгрупи періодичної таблиці: кремнію та германію.

Алмаз – найтвердіша речовина серед усіх відомих. Завдяки своїй надзвичайній твердості він широко застосовується при бурінні твердих гірських порід, обробці твердих металів, виробництві абразивів тощо. Відшліфовані безбарвні кристали алмазу – діаманти – коштовні прикраси.

Найбільші родовища алмазів розташовано в Південній Африці та в Якутії. Щорічний світовий видобуток алмазу становить приблизно 300 кг. В останні роки алмаз почали одержувати штучно при високих тисках і високій температурі.

Графіт. Графіт – темно-сіра непрозора дрібнокристалічна речовина, жирна на дотик. На відміну від алмазу графіт добре проводить електричний струм та тепло і дуже м'який.

Графіт у великих кількостях одержують штучно – нагріванням коксу або антрациту в спеціальних електричних печах при температурі близько 3000 °С і підвищеному тиску без доступу повітря. Штучний графіт відзначається високою чистотою і м'якістю. За своїми якостями він кращий за природний. Графіт широко застосовується для виготовлення електродів, в суміші з глиною для виробництва вогнетривких тиглів. З графіту роблять звичайні олівці. У суміші з мінеральними оливами його використовують як мастило для машин, що працюють при підвищених температурах.

Графен. Графен за своєю будовою – окремий атомний шар зі структурою графіту – атоми вуглецю утворюють стільникову структуру з міжатомною віддаллю 142 пм. Без опори графен має тенденцію згортатися, але може бути стійким на підкладинці.

Карбін. Карбін – штучно отриманий різновид вуглецю, на вигляд дрібнокристалічний порошок чорного кольору. Кристалічна структура карбіну характеризується наявністю довгих ланцюгів із атомів вуглецю, розташованих паралельно. Густина 3,23–3,30.

Фулерен. Фулерен – специфічна структура із атомів карбону, відкрита в середині 1980-х, молекула якої має вигляд м'яча. Як у графіті, кожен атом карбону на поверхні сполучений із трьома іншими. На відміну від графіту атоми утворюють не тільки шести-, а й п'ятикутники. Внутрішня частина молекули порожня, що

зумовлює широкі можливості для одержання на основі фулерену сполук включення.

Вуглецеві нанотрубки. Вуглецеві нанотрубки – це ще одна нещодавно відкрита специфічна структура, що складається із одного або кількох скручених у трубку графітних шарів. Діаметр таких трубок близько 1–10 нанометрів. Нанотрубки мають унікальні фізичні властивості, зокрема високу міцність на розрив, адсорбційну здатність. Вони активно досліджуються і мають великі перспективи для використання. Вуглецеві нанотрубки виявлені у природі (шунгіт), їх також штучно вирощують у лабораторіях.

Аморфний вуглець. Вуглець існує також в аморфному стані з неврегульованою структурою у вигляді сажі, коксу, деревного вугілля тощо. У природі ця алотропна видозміна не зустрічається. Її одержують штучно з різних сполук, що містять вуглець. Аморфний вуглець, або просто аморфне вугілля, насправді є кристалічним, але його кристалики такі малі, що їх не видно навіть у мікроскоп. Фізичні властивості «аморфного» вуглецю значною мірою залежать від дисперсності частинок та від наявності домішок.

Найважливішими технічними сортами аморфного вуглецю є сажа і деревне вугілля. Сажа – найчистіший аморфний вуглець. У промисловості сажу одержують здебільшого термічним розкладом метану, а також при спалюванні різних органічних речовин при недостатньому доступі повітря. Сажу широко застосовують як наповнювач у виробництві гуми з каучуку, а також для виготовлення друкарських фарб, туші тощо.

Деревне вугілля добувають нагріванням дерева без доступу повітря у спеціальних печах. Його застосовують у металургії для одержання високих сортів чавуну і сталі, в ковальській справі, для виготовлення чорного пороху і як адсорбент.

Лонсдейліт. Лонсдейліт виявлено у метеоритах і отримано штучно; його структура та фізичні властивості остаточно не встановлено.

Хімічні властивості. Електронна конфігурація

Електронна конфігурація карбону $1s^2 2s^2 2p^2$, тобто він має повністю заповнену внутрішню s-оболонку і 4 електрони на

зовнішній оболонці: 2 s-електрони і два p-електрони. Енергії зовнішніх s- та p-орбіталей не дуже відрізняються, тому, утворюючи хімічні зв'язки, вони легко гібридизуються. У різних сполуках можливі як sp, sp2 та і sp3 гібридизації.

При sp3 гібридизації карбон утворює 4 хімічні зв'язки. Така гібридизація характерна для алотропної видозміни вуглецю алмазу і для метану. sp2 гібридизація призводить до утворення плоских структур на зразок графіту, графену, фулеренів, нанотрубок, а також для ненасичених полімерів. Ще один електрон у цих плоских структурах займає перпендикулярну до площини π-орбіталь. Здебільшого π-орбіталі утворюють між собою додаткові π-зв'язки. sp гібридизація характерна для насичених полімерів. Ще два електрони здебільшого утворюють додаткові зв'язки з гідрогеном або з іншими елементами, зокрема із карбоном у бічних відгалуженнях полімерів.

Ступені окислення карбону в неорганічних сполуках +4, −4, рідко +2 (карбіди металів), +3 (C_2N_2, галогенціани).

Сполуки карбону. Атоми карбону утворюють міцні ковалентні зв'язки з іншими атомами карбону. Сполуки карбону поділяють на неорганічні й органічні. Назва «*органічна сполука»* склалася історично. Так називали хімічні сполуки, що зустрічалися тільки в живій природі. Вважалося, що вони принципово відрізняються від неорганічних сполук. Однак розвиток хімії й синтез органічних сполук із неорганічних складових довели, що принципової відмінності органічних сполук від неорганічних немає. Деякі прості сполуки карбону можна віднести як до органічних, так і до неорганічних.

Карбон утворює кілька різних оксидів, тобто сполук із оксигеном. Діоксид вуглецю CO2, вуглекислий газ, найстабільніший із них. Монооксид вуглецю, відомий як чадний газ, утворюється при неповному згоранні через нестачу кисню. Він хімічно активніший і отруйний. Існують й інші оксиди карбону з формулами C_2O_3, CO_3, C_2O, C_5O_5, C_6O_6, $C_{12}O_9$.

Вуглекислий газ розчиняється у воді, утворюючи вугільну кислоту H_2CO_3, солі якої називають карбонатами.

Сполуки карбону з металами й деякими неметалами називаються карбідами, наприклад, карбід кальцію, карбід кремнію.

Із нітрогеном карбон утворює потрійний зв'язок, залишаючи вільним один елекрон. Якщо цей електрон зв'язується із атомом гідрогену, виникає синільна кислота HCN. Її солі називаються ціанідами.

Органічні сполуки. Завдяки здатності вуглецю утворювати полімерні ланцюги існує величезний клас сполук на основі вуглецю, яких значно більше, ніж неорганічних. Найбільші групи: вуглеводні, білки, жири та ін.

Атом карбону утворює з чотирма атомами гідрогену сполуку метан з хімічною формулою CH_4. За нормальних умов це безбарвний горючий газ. Метан є найпростішою сполукою у ряді вуглеводнів.

Хімічна активність. Хімічна активність різних алотропних видозмін вуглецю різна. Алмаз і графіт майже не вступають в хімічні реакції. Вони можуть реагувати лише з чистим киснем і тільки за високої температури.

Аморфний вуглець, а також вугілля за звичайної температури досить інертні, але при сильному нагріванні їх активність різко зростає і вуглець безпосередньо сполучається з багатьма елементами. Так, при нагріванні на повітрі вугілля горить, утворюючи діоксид вуглецю:

$C + O_2 \rightarrow CO_2\uparrow$.

При недостатньому доступі кисню повітря він частково згоряє до монооксиду вуглецю CO, в якому вуглець двовалентний:

$2C + O_2 \rightarrow 2CO\uparrow$.

Коли через розжарене вугілля пропускати випари сірки, то утворюється сірковуглець:

$C + 2S \rightarrow CS_2$.

При високій температурі вугілля досить сильний відновник. Воно віднімає кисень від оксидів багатьох металів. Наприклад:

$2CuO + C \rightarrow 2Cu + CO_2\uparrow$.

Через цю здатність вугілля широко застосовують у металургії для добування металів із руд.

2. Силіцій та його характеристика

Силіцій (Si) – хімічний елемент з атомним номером 14, проста речовина якого, **кремній**, утворює темно-сірі зі смолистим блиском крихкі кристали з гранецентрованою кубічною ґраткою типу алмазу. За новою номенклатурою IUPAc силіцій належить до групи 14 періодичної системи елементів, за старою – до IV підгрупи основної групи.

Густина кремнію 2,328, tплав 1415°C, tкип 3250°C. Твердість за Брінеллем 2,4 ГПа, за Моосом 7. Модуль пружності 109 ГПа. Кремній – напівпровідник, електричні властивості якого значно залежать від домішок.

При низькій температурі силіцій хімічно інертний. З багатьма металами утворює силіциди. Вміст у земній корі 27,6 % за масою. Солі кремнієвих кислот поширені в природі – мінерали класу природних силікатів. При ізоморфному заміщенні в їхній структурі частини кремнію алюмінієм утворюються алюмосилікати. Відомо понад 400 мінералів, що містять силіцій.

Історія походження. У чистому вигляді кремній був виділений в 1811 році французькими ученими Жозефом Луї Гей-Люссаком і Луї Жаком Тенаром. У 1825 шведський хімік Єнс Якоб Берцеліус дією металевого калію на фтористий кремній SiF4 отримав чистий елементарний кремній. Новому елементу було дано назву «силіцій» (від лат. *silex* – кремінь). Назва «кремній» введена в 1834 році російським хіміком Германом Івановичем Гессом.

Поширення в природі. За поширеністю на Землі силіцій займає друге місце серед хімічних елементів (27,6 % маси земної кори) [1]. У вільному стані в природі проста речовина силіцію, кремній, не зустрічається, проте його в значних кількостях отримують штучно для потреб промисловості. Найпоширенішими сполуками силіцію є діоксид силіцію SiO2 (силікатний ангідрид або кремнезем) і солі силікатної кислоти – силікати, що є основою всіх гірських порід. У невеликих кількостях сполуки силіцію входять також до складу організмів рослин.

Близько 12 % літосфери складає кварц SiO2 і його різновиди, а 75 % складають різні силікати і алюмосилікати (польові шпати, слюди, амфіболи).

Середній вміст кремнію (в масових %): в кам'яних метеоритах 18, ультраосновних гірських породах 19, основних 24, середніх 26, кислих 32,3, глинах 7,3, пісковиках 36,8, карбонатних гірських породах 2,4; у воді океанів 3·10-4 %.

Ізотопи. Природній силіцій складається з трьох стабільних ізотопів: 28Si, 29Si та 30Si, серед яких найбільше силіцію-28 (92 %) [2]. Серед цих ізотопів тільки силіцій-29 використовується в ЯМР та ЕПР спектроскопії [3]. Відкрито 20 радіоактивних ізотопів, серед яких найбільший період напіврозпаду 170 років має ізотоп 32Si, 31Si має період напіврозпаду 157,3 хвилини [2]. Усі решту радіоактивні ізотопи живуть менше, ніж сім секунд, а більшість із них менше, ніж одну десяту секунди [2]. Ядерні ізомери для силіцію не відомі [2].

Масове число ізотопів силіцію пробігає від 22 до 44 [2]. Шість ізотопів із масою, меншою від маси стабільного ізотопу 28Si, розпадаються здебільшого через бета-плюс розпад, утворюючи ізотопи алюмінію [2]. 16 ізотопів з масою, більшою, ніж у 28Si, розпадаються через бета-мінус розпад, утворюючи ізотопи фосфору [2].

Фізичні властивості. Вільний кремній може бути в аморфному і кристалічному стані. Аморфний кремній – бурий порошок, а кристалічний має сірий колір і металічний блиск. Густина – 2,33 г/см³; температура плавлення 1423°C, температура кипіння 1600°C.

Кремній є непрямозонним напівпровідником з шириною забороненої зони 1,12 еВ. Електричного струму чистий кремній майже зовсім не проводить. Електрична провідність кремнію значно залежить від присутності домішок, які поділяють на два види: донори й акцептори. При переважанні донорів основними носіями заряду в кремнії є електрони провідності, при переважанні акцепторів – дірки. Такий кремній є напівпровідником n-типу й p-типу відповідно.

Кремній зручний з огляду на технологію виготовлення напівпровідникових пристроїв електроніки, а тому є основним її елементом. Власний, очищений від домішок кремній використовується як підкладка, області провідності різних типів порівняно легко можна утворити вибірковим легуванням, тоді як шари діоксиду силіцію, утворені при вибірковому окисленні, відіграють роль ізоляторів між провідними областями.

Хімічні властивості. Силіцій, як і вуглець, належить до головної підгрупи четвертої групи періодичної системи Менделєєва. У його зовнішньому електронному шарі чотири електрони, тому атоми силіцію при хімічних реакціях можуть прилучати недостаючі їм до завершення шару чотири електрони або віддавати іншим елементам свої чотири валентні електрони. Тому силіцій проявляє ступінь окиснення або –4, або +4. Типовішим для нього є позитивний ступінь окиснення.

При звичайній температурі силіцій досить пасивний і взаємодіє лише з фтором:

$Si + 2F_2 \rightarrow SiF_4$

Але при нагріванні він стає активнішим і безпосередньо сполучається з киснем, галогенами і навіть з вуглецем. При цьому аморфний силіцій виявляє значно більшу активність, ніж кристалічний.

$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$.

$Si + 2Cl_2 \rightarrow SiCl_4$.

$Si + C \rightarrow SiC$.

При нагріванні він сполучається також з багатьма металами, утворюючи так звані силіциди, наприклад:

$Si + 2Mg \rightarrow Mg_2Si$.

З воднем силіцій безпосередньо не реагує, але його водневі сполуки – силани – можна одержати посередньо. Найпростішою з водневих сполук силіцію є моносилан SiH4, аналогічний метану. Його можна одержати при дії хлоридної кислоти на силіцид магнію:

$Mg_2Si + 4HCl \rightarrow 2MgCl_2 + SiH_4\uparrow$.

З кислотами силіцій не взаємодіє, але з їдкими лугами реагує досить енергійно, особливо аморфний, з утворенням солі силікатної кислоти та виділенням водню:

$Si + 2KOH + H_2O \rightarrow K_2SiO_3 + 2H_2 \uparrow$.

Одержання. Аморфний кремній можна одержати нагріванням діоксиду силіцію з магнієм:

$SiO_2 + 2Mg \rightarrow Si + 2MgO$.

При обробці продуктів реакції хлоридною кислотою оксид магнію розчиняється, а порошок кремнію залишається у чистому вигляді. Аморфний кремній добре розчиняється в розплавленому цинку й алюмінії, а при їхньому охолодженні виділяється в кристалічному стані. Кристали кремнію можна легко відділити від цинку або алюмінію розчиненням останніх у хлоридній кислоті, з якою силіцій не реагує.

У техніці кремній одержують відновленням діоксиду силіцію вугіллям при досить високій температурі в електропечах:

$SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO\uparrow$

Для потреб чорної металургії кремній одержують звичайно у вигляді його сплаву із залізом під назвою феросиліцію прожарюванням в електропечах суміші залізної руди з діоксидом силіцію і коксом.

Чистий кремній добувають звичайно так: суміш діоксиду силіцію і коксу при високій температурі обробляють хлором і одержують тетрахлорид силіцію $SiCl_4$ (рідина з температурою кипіння 57,6°С). Останній старанно очищають перегонкою, а потім відновлюють парами чистого цинку при 950°С. Хімічні реакції, що відбуваються при цьому, можна зобразити такими рівняннями:

$SiO_2 + 2C \rightarrow Si + 2CO\uparrow$.

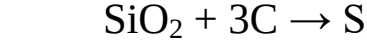
$Si + 2Cl_2 \rightarrow SiCl_4\uparrow$.

$SiCl_4 + 2Zn \rightarrow Si + 2ZnCl_2$.

Застосування. Силіцій застосовується головним чином для виробництва різних сплавів. Так, залізо з добавкою 4 % силіцію має здатність швидко намагнічуватися і розмагнічуватися. З нього виготовляють електричні трансформатори. Сталь з вмістом 15–20 % силіцію є кислотостійкою і йде на виготовлення хімічної

апаратури. Сплав міді з 4–5 % силіцію застосовується у машинобудуванні. Кремній широко застосовують як напівпровідниковий матеріал в електронній та радіотехнічній промисловості. Але для цього він повинен бути найвищої чистоти.

Серед штучно одержуваних сполук силіцію, які застосовуються в практиці, слід відмітити карбід силіцію, або карборунд SiC, який одержують прожарюванням в електропечах діоксиду силіцію з надлишком коксу:



$SiO_2 + 3C \rightarrow SiC + 2CO\uparrow$

Карборунд за своєю твердістю мало в чому поступається перед алмазом, його використовують як абразивний матеріал для виготовлення точильних та шліфувальних кругів, брусків тощо.

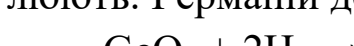
Технічний кремній застосовують як легуючу добавку при виробництві сталей і сплавів кольорових металів, напівпровідниковий кремній – в електротехніці й електроніці.

3. Германій, станум, плюмбум: добування та властивості

Германій, станум, плюмбум – належать до малопоширених елементів. Германій належить до розсіяних елементів, трапляється у вигляді GeS_2 як домішок до сульфідів цинку, купруму, аргентуму. Джерелом добування германію є побічні продукти переробки руд кольорових металів, а також зола деяких сортів кам’яного вугілля, особливо бурого.

Найважливішими мінералами станум і плюмбуму є SnO_2 – олов’яний камінь (каситерит) та PbS – свинцевий блиск (галеніт).

Для добування простих речовин германію, станум, плюмбуму з їхніх руд попередньо виділяють оксиди, які потім відновлюють. Германій добувають за реакцією:



$GeO_2 + 2H_2 \rightarrow Ge + 2H_2O$.

Германій є напівпровідником. З германію високого ступеня чистоти вирощують монокристали для радіоелектронної апаратури.

Для добування олова і свинцю (простих речовин станум і плюмбуму) спочатку збагачують руду методом флотації. Олово добувають за реакцією $SnO_2 + 2C \rightarrow Sn + 2CO\uparrow$.

Під час добування свинцю спочатку випалюють його сульфід:

$2PbS + 3O_2 \rightarrow 2PbO + 2SO_2$.

Оксид плюмбуму(II), що утворився, відновлюють оксидом карбону (II), що є продуктом неповного окиснення коксу:

$PbO + CO \rightarrow Pb + CO_2\uparrow$.

Добутий таким способом свинець завжди містить домішки. Його очищають, переплавляючи і частково окиснюючи (видаляються As, Sb, Sn), або електролітичним способом.

Германій має сріблясто-білий металічний блиск, кристалізується за типом кристалічних ґраток алмазу. Міцність зв'язку менша, ніж у кристалах алмазу і силіцію. Тому температура плавлення і твердість германію нижчі, ніж силіцію та алмазу.

Станум існує у трьох алотропних видозмінах: біле (тетраедрична структура), крихке (ромбічна, яка виявляється за температури понад 160 °C) та сіре олово (неметалічна модифікація, яка характеризується кубічною структурою, стійка за температури, нижчої від 13 °C).

Температура плавлення олова низька (232 °C), а температура кипіння висока (2720 °C), тому рідке олово існує в досить широкому інтервалі температур.

Чистий свинець – це голубувато-білий метал.

Зміна структури простих речовин у ряду Ge – Sn – Pb відповідає зміні їхніх фізичних властивостей. Ge і α-Sn – напівпровідники, а β-Sn і Pb – метали. Зміна типу хімічного зв'язку від переважно ковалентного до металічного супроводжується зниженням твердості простих речовин. Так, германій твердий і крихкий, а свинець м'який, легко кується, його можна різати ножем.

Олово і свинець широко використовуються в промисловості. З олов'яної фольги (станіоль) виготовляють обгортки для харчових продуктів. Олово як легкоплавкий метал використовується для паяння. Щоб зберегти залізо від іржавіння, його деталі вкривають тонким шаром олова (лудіння). Занурюючи листове залізо у розплавлене олово, дістають білу бляху, з якої виготовляють

консервні банки. Значна кількість олова йде на виготовлення сплавів – бронзи (Cu + 10...20 % Sn), підшипникових сплавів.

Свинець застосовують у виробництві апаратів, що експлуатуються на сульфатнокислотних заводах, в акумуляторній промисловості, для виготовлення електрокабелів, легкоплавких сплавів (бабітів, друкарських сплавів). Оскільки свинець краще, ніж інші метали, затримує γ-промені, його використовують як надійний матеріал для захисту від радіоактивного випромінювання.

Посилення металічних властивостей у ряду Ge – Sn – Pb зумовлює також зміну хімічних властивостей цих елементів. Найвищий ступінь окиснення елементів Ge, Sn, Pb дорівнює +4. Основний характер їхніх оксидів і гідроксидів посилюється із збільшенням радіусів йонів: GeO_2 виявляє найбільш кислотні властивості, PbO – найбільш основні.

Для германію й станнуму характерним є ступінь окиснення +4, а для плюмбуму – +2. Саме цим можна пояснити той факт, що сполуки германію (II) і станнуму (II) – сильні відновники, а сполуки плюмбуму (IV) – сильні окисники.

Посилення металічних властивостей у ряду Ge – Sn – Pb виявляється під час взаємодії цих речовин з концентрованою нітратною кислотою:

$Ge0 + 4HN^{+5}O_3 \rightarrow Ge^{+4}O_2 + 4N^{+4}O_2\uparrow + 2H_2O$;

Оксид германію(IV)

$Sn0 + 4HN^{+5}O_3 \rightarrow H2Sn^{+4}O_3 + 4N^{+4}O_2\uparrow + H_2O$;

β-Станатна кислота

$Pb + 4HN^{+5}O_3 \rightarrow PБ^{+2}(NO_3)_2 + 2N^{+4}O_2\uparrow + 2H_2O$.

Нітрат плюмбуму(II)

Під час взаємодії олова з розбавленим розчином нітратної кислоти утворюються нітрат станнуму (II) і N_2O, тобто олово є активним відновником.

Германій з кислотами-неокисниками не взаємодіє, олово і свинець взаємодіють з ними з виділенням водню:

$Sn + 2HC1 \rightarrow SnC1_2 + H_2\uparrow$.

Свинець не розчиняється в H_2SO_4 і холодній хлоридній кислоті, оскільки на його поверхні утворюються малорозчинні сульфат плюмбуму (II) $PbSO_4$ і хлорид плюмбуму (II) $PbCl_2$.

Концентровані луги здатні розчиняти олово з утворенням станітів і виділенням водню:

$Sn + 2NaOH \rightarrow Na_2SnO_2 + H_2\uparrow$.

У водних розчинах станіти існують у гідратованій формі $Na_2[Sn(OH)_4]$.

Свинець у лугах розчиняється повільно; інтенсивніше відбувається розчинення в розбавлених розчинах лугів за підвищеної температури. У цьому разі утворюються гідроксоплюмбіти:

$Pb + 2KOH + 2H_2O \rightarrow K_2[Pb(OH)_4] + H_2\uparrow$.

Германій розчиняється в розчинах лугів за наявності окисників з утворенням германатів – солей германатної кислоти:

$Ge + 2KOH + 2H_2O_2 \rightarrow K_2[Ge(OH)_6]$.

За хімічними властивостями германій, олово, свинець переважно є металами. Проте з активними металами вони взаємодіють подібно до силіцію, утворюючи германіди, станіди та плюмбіди. Для плюмбуму, наприклад, виділена сполука Na_2Pb – плюмбід натрію. З воднем Ge, Sn, Pb не взаємодіють.

Питання для самоконтролю

1. Розгляньте будову атомів та можливі валентні стани елементів IV групи. Які ступені окиснення проявляють елементи в сполуках?

2. Охарактеризуйте зміни радіуса атомів, енергії іонізації, електронегативності в ряду C – Pb. Проілюструйте на прикладі оксидів елементів IV групи перехід від неметалічних до металічних властивостей.

3. Як і чому в цьому ряду змінюється стійкість сполук з вищим ступенем окиснення?

4. Які прості речовини утворюють елементи IV A групи? Розгляньте їхні алотропні модифікації. Чим пояснюється властивість атомів карбону сполучатися у довгі ланцюги?

5. Охарактеризуйте хімічні властивості простих сполук елементів IV групи. Як їх отримують у промисловості?

6. Опишіть властивості водневих сполук елементів IV A групи.

7. Чому SiO_2, на відміну від CO, є твердою речовиною? Проілюструйте за допомогою рівнянь реакцій хімічні властивості оксидів карбону та кремнію.

8. Як змінюються кислото-основні властивості гідроксидів елементів IV групи? Наведіть відповідні рівняння реакцій.

9. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити перетворення:

$CO_2 \rightarrow COCl_2 \rightarrow CO_2 \rightarrow C \rightarrow Al_4C_3 \rightarrow CH_4$;

$Si \rightarrow Na_2SiO_3 \rightarrow H_4SiO_4 \rightarrow SiO_2 \rightarrow SiCl_4 \rightarrow K_2SiO_3$;

$Pb \rightarrow Pb(OH)_2 \rightarrow PbO_2 \rightarrow Pb_3O_4 \rightarrow PbCl_2 \rightarrow H_2[Pb\ Cl_6]$.

10. Як у промисловості використовуються сполуки кремнію?

1.11. Метали VIII групи періодичної системи

1. Загальна характеристика елементів побічної підгрупи VIII групи.
2. Добування і фізичні властивості металів родини феруму.
3. Хімічні властивості металів родини феруму.
4. Добування і фізичні властивості платинових металів.
5. Хімічні властивості платинових металів.

1. Загальна характеристика елементів побічної підгрупи VIII групи

До побічної підгрупи VIII групи належать елементи ферум Fe, кобальт Co і нікель Ni, які об'єднують у родину феруму, та платиноїди рутеній Ru, родій Rh, паладій Pd, осмій Os, іридій Ir і платина Pt.

Як і інші елементи побічних підгруп, всі вони є металами, оскільки містять на зовнішньому електронному рівні один (Ru, Rh, Pt) або два (Fe, Co, Ni, Os, Ir) *s*-електрони. В атома Паладію s-електрон зовнішнього рівня "провалюється" на передостанній *d*-підрівень, тому в цього атома конфігурація зовнішнього електронного рівня $(n\text{-}1)d^{10}\ ns^{0}$. Усі інші елементи побічної підгрупи VIII групи на *d*-підрівні містять 6–8, а Платина – 9 *d*-електронів.

Хімічна активність металів побічної підгрупи VIII групи зменшується із зростанням протонного числа атомів елементів, тобто згори донизу по підгрупі.

У тріадах металів восьмої групи (Fe, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt) зліва направо внаслідок ефекту *d*-стиснення радіуси атомів дещо зменшуються, що також зумовлює зниження активності елементів.

Найактивнішими у своїх рядах є ферум, рутеній і осмій, які здатні утворювати сполуки з вищими ступенями окиснення, найпасивнішими серед елементів своїх рядів – нікель, паладій і платина, що не утворюють сполук з високими ступенями окиснення.

Метали родини феруму (Fe, Co, Ni) досить активні, на відміну від інших металів восьмої групи, тому їх виділяють в окрему родину (фероїди), а метали двох інших тріад подібні між собою і до платини, тому їх об'єднують у родину платинових металів (платиноїди).

Відмінність у хімічній активності елементів родини феруму і платиноїдів позначилася також на їхній геохімічній характеристиці. У той час як метали родини феруму перебувають у природі лише у зв'язаному стані, платинові метали трапляються як в одних і тих самих рудах, так і в самородному стані.

2. Добування і фізичні властивості металів родин феруму

Поширеність у природі. Вміст феруму у земній корі становить 4,65 %. Це четвертий за поширенням елемент після оксигену, силіцію та алюмінію. Іноді залізо трапляється в природі у вільному стані (метеоритного походження). Частіше ферум трапляється у зв'язаному стані у таких мінералах: *магнітний залізняк* Fe_2O_3, *бурий залізняк* $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, *сидерит* $FeCO_3$, *пірит* FeS_2, *арсенопірит* FeAsS.

Кобальт і нікель поширені в природі значно менше: їх вміст у земній корі становить відповідно $3 \cdot 10^{-3}$ і $8 \cdot 10^{-3}$ %. У вільному стані ці метали трапляються разом із залізом у метеоритах. Найважливішим мінералами Co і Ni є *кобальтин* CoAsS, *шпейсовий кобальт* $CoAs_2$, *залізонікелевий колчедан* $(Fe, Ni)_9S_8$, *нікелін* NiAs, *арсенонікелевий блиск* NiAsS.

Близько 3 г феруму міститься в організмі людини, здебільшого цей елемент входить до складу гемоглобіну крові. Недостатня кількість феруму в організмі людини зумовлює анемію (недокрів'я). Кобальт входить до складу кровотворного вітаміну B_{12}.

На відміну від феруму і кобальту нікель отруйний.

Добування. Для отримання заліза використовують здебільшого оксидні руди, сульфідні руди непридатні для виплавки заліза, оскільки сірка переходить у залізо і погіршує його механічні характеристики.

Технічне залізо, що містить до 1 % вуглецю, називається *сталлю*. Сталь виплавляють у два етапи: спочатку відновлюють залізну руду надлишком вуглецю і отримують сплав заліза, що містить 3–4 % вуглецю, – чавун, а потім виплавляють сталь, видаляючи з чавуну надлишок вуглецю.

Процес отримання чавуну відбувається у доменних печах. *Доменний процес* полягає у відновленні заліза з оксидів і видаленні сірки та фосфору, які погіршують якість чавуну та сталі. Для відновлення заліза з оксидів використовують кокс. Вилучення сірки та фосфору проводять за допомогою оксиду кальцію, яка утворює із сіркою та оксидами фосфору солі. Оскільки оксид кальцію має досить високу температуру плавлення, використовують суміш природного вапняку (який за високої температури розкладається на CaO і CO_2) з піском – *флюс*. Суміш, яка містить оксид кальцію, пісок і силікат кальцію, плавиться за значно нижчої температури, ніж оксид кальцію.

Суміш руди, коксу і флюсів називається *шихтою*. Її складають так, щоб отримати залізо з найменшим вмістом сірки і фосфору.

Доменна піч – це складна споруда висотою більше 30 м у формі зрізаного конуса, яка всередині викладена (футерована) вогнетривкою цеглою і має сталевий зовнішній кожух. Верхня частина домни називається *шахтою*, верхній отвір – *колошником*, середня, найширша частина – *розпаром*, а нижня – *горном*. У верхній частині горну розташовані отвори для вдування повітря – *фурми*.

Завантаження домни відбувається через колошник шарами: шар руди, шар коксу, шар флюсів тощо. Три таких шари мають назву *колоші*. Знизу через фурми у домну весь час вдувається попередньо нагріте повітря (600–800 °C).

Доменна піч працює за принципом протитечії: шихта рухається згори донизу, а нагріті гази – знизу вгору. У горні вугілля згоряє з утворенням CO_2, який, проходячи через верхні шари розжареного коксу, перетворюється на CO. Оксид карбону (II) відновлює залізо з оксидів до вільного металу:

$C + O_2 = CO_2\uparrow$;

$CO_2 + C = 2CO\uparrow$;

$Fe_2O_3 + 3CO = 2Fe + 3CO_2\uparrow$.

Завантажена доменна піч безперервно працює до 10 років. У піч додають нові порції шихти у міру їх опускання. У сучасній доменній печі за рік можна виплавити до 1 млн тонн чавуну.

Під час відновлення руди залізо, що утворилося, поступово опускається в розпар, температура в якому значно вища, і розчиняє в собі вуглець, утворюючи чавун. У чавуні частина вуглецю утворює із залізом карбід Fe_3C, а решта вуглецю міститься у чавуні у вигляді графіту. Якщо у чавуні більша частина вуглецю міститься у вигляді Fe_3C, то такий чавун називається білим. Він більш твердий, крихкий і важче піддається механічній обробці. Якщо більша частина вуглецю в чавуні є у вигляді графіту, то такий чавун називається сірим. Сірий чавун більш м'який, менш крихкий, легше піддається механічній обробці.

Відомо кілька способів виплавки сталі з чавуну: *киснево-конвертерний*, *мартенівський* і *електрометалургійний*. При переробці чавунів киснево-конвертерним способом у конвертер заливають рідкий чавун і через верхню трубу, яка називається фурмою, продувають технічний кисень під тиском $(4–5) \cdot 10^5$ Па (4–5 атм). Розплавлений чавун перемішується, основна частина домішок окиснюється. Леткі оксиди (CO, CO_2, SO_2) виносяться струменем газу, а оксиди металів і фосфору переходять у шлак. Якщо у чавуні багато фосфору, то шлак роблять основним, тобто з високим вмістом CaO:

$P_2O_5 + 3CaO = Ca_3(PO_4)_2\downarrow$.

Якщо ж у чавуні багато мангану та інших металів, то шлак роблять кислотним, тобто додають надлишок кремнезему SiO_2:

$MnO + SiO_2 = MnSiO_3$.

Конвертерний спосіб відзначається високою продуктивністю, проте сталь, отримана за цим способом, має невисоку якість.

У мартенівському способі використовують тверді окисники – оксиди феруму, що містяться у руді, окалині та скрапі (металобрухті). Процес проводять у спеціальних печах, які називаються

мартенівськими. Мартенівські печі належать до типу полуменевих – вони нагріваються полум'ям, що утворюється при спалюванні горючих газів над поверхнею маси, яка нагрівається. У піч завантажують чавун, залізну руду і металобрухт у такому співвідношенні, щоб була достатня кількість оксигену оксидів феруму для окиснення певної кількості домішок. Залежно від типу домішок підбирають склад флюсу (кислотний або основний).

Під час згоряння палива температура в печі досягає 1800–1900 ^{o}C, що достатньо для розплавляння матеріалів, завантажених у піч. Щоб отримати сталь певного складу, в розплав вводять різні добавки у вигляді *феросплавів* (сплавів заліза з різними металами і неметалами, такими, як нікель, хром, вольфрам, манган, титан, молібден, силіцій тощо). Процес плавлення триває 5–6 год, а при застосуванні повітря, збагаченого киснем, до 4 год.

Спеціальні сталі варять в електрометалургійних печах, в яких джерелом тепла є електричний струм. У цих печах можна досягнути значно вищої температури, тому в них варять тугоплавкі сталі.

Незалежно від способу виплавляння рідка сталь завжди містить деяку кількість розчиненого кисню (до 0,1 %), що призводить до погіршення її механічних характеристик. Тому процес виплавляння сталі завершують її розкисненням, додаючи розкисники (манган, алюміній, силіцій, титан), які зв'язуються з киснем. Добре розкиснена сталь твердне без виділення газів, спокійно. Тверду сталь добувають у вигляді зливків.

На відміну від чавуну сталь пластична, її твердість залежить від вмісту вуглецю: м'яка сталь містить до 0,3, а тверда – від 0,3 до 2,7 % С. Властивості сталі залежать від легуючих домішок. Наприклад, добавки хрому підвищують твердість, міцність і корозійну стійкість сталі, добавки нікелю – механічну міцність і в'язкість, вольфраму – твердість, ванадію – в'язкість і пружність, титану – термічну стійкість, молібден покращує механічні властивості.

Чисте залізо добувають у вигляді порошку відновленням його оксидів воднем або термічним розкладанням карбонілу

феруму $Fe(CO)_5$. Різні вироби із заліза виготовляють методом порошкової металургії.

Процес добування кобальту і нікелю дещо складніший, ніж технічного заліза. Під час випалювання арсеносульфідних руд утворюється суміш оксидів нікелю і кобальту з домішками оксидів інших металів. Продукти випалювання обробляють хлоридною кислотою і після фільтрування осаджують сульфіди важких металів (CuS, PbS, Bi_2S_3) сірководнем. У розчині залишаються хлориди нікелю, феруму і кобальту. Суміш розчинних солей фільтрують і обробляють хлорним вапном і вапняною водою, внаслідок чого осаджується кобальт у вигляді $Co(OH)_3$:

$2Co^{+2}Cl_2 + Ca(OCl^{+1})Cl + H_2O + 2Ca(OH)_2 = 2Co^{+3}(OH)_3 + 3CaCl^{-1}{}_2$.

Осад $Co(OH)_3$ відфільтровують, висушують, прожарюють, а оксиди Co_2O_3 і CoO, що утворилися, відновлюють до вільного металу.

З фільтрату осаджують нікель, який окиснюється за вищих значень pH, ніж кобальт. Для цього, крім хлорного вапна як окисника, до фільтрату додають додаткову кількість вапняної води. Нікель також осаджується у вигляді $Ni(OH)_3$, який просушують, переводять в оксид і відновлюють.

Сучасні методи переробки кобальто-нікелевих руд ґрунтуються на обробці їх сумішшю H_2SO_4 і HNO_3 в автоклаві з наступним розділенням солей металів катіонним обміном або екстракцією.

Фізичні властивості і застосування. Залізо, кобальт і нікель – це метали із сріблястим блиском. На повітрі найстійкішим є нікель завдяки наявності на його поверхні захисної окисної плівки, тому його широко застосовують для антикорозійного покриття інших металів. Найменш стійким проти дії окисників є залізо. У високодисперсному стані ці метали пірофорні – можуть самозайматися на повітрі.

Хімічно чисте залізо – м’який і пластичний метал, м’якший за золото і срібло. Кобальт значно твердіший, ніж залізо та нікель.

Усі ці метали парамагнітні, тобто притягуються магнітом. Вони легко намагнічуються (стають феромагнітними) і

розмагнічуються. Нікель має нижчу феромагнітність, ніж кобальт і залізо. Fe, Co і Ni пластичні, добре проводять електричний струм.

Залізо існує у вигляді чотирьох алотропних модифікацій (α-, β-, γ-, δ-залізо).

Наявність навіть невеликих кількостей домішок інших елементів у залізі, кобальті і нікелі призводить до різкої зміни механічних і фізико-хімічних властивостей цих металів. Крім того, на властивості металів значною мірою впливає термічна і механічна обробка.

Залізо та його сплави становлять основу сучасної техніки. Нікель є важливою легуючою добавкою до сталей, залізо – основа чорної металургії. Кобальт почали застосовувати порівняно недавно у вигляді спеціальних сплавів: це сплави типу побідиту, що складаються з карбідів вольфраму і молібдену на кобальтовій основі. Постійні магніти виготовляють із сплавів заліза з алюмінієм, нікелем і кобальтом (сплав алніко), який має феромагнітні властивості. Широко застосовують жаростійкі сплави на основі нікелю (ніхром, що містить Ni, Cu тощо). Із мідно-нікелевих сплавів, наприклад мельхіору, виготовляють монети, ювелірні вироби.

Високомагнітні (містять до 45–80 % Ni) і немагнітні (1–25 % Ni) сталі, леговані хромом, використовують у приладобудуванні. Fe, Co і Ni та сполуки цих металів слугують каталізаторами. Високодисперсний нікель каталізує процеси гідрування органічних сполук, зокрема жирів.

3. Хімічні властивості металів родини феруму

Залізо, кобальт і нікель – метали середньої хімічної активності. Для них характерні ступені окиснення +2 і +3. Збільшення заряду ядра атомів цих елементів (тобто посилення притягання до нього електронів) зумовлює стабілізацію ступеня окиснення +2 у разі переходу від Fe до Ni. Отже, з металів родини феруму найлегше виявляє ступінь окиснення +3 ферум. Нікель здебільшого виявляє ступінь окиснення +2.

Як уже зазначалося, у тріаді Fe–Co–Ni найвищу хімічну активність виявляє ферум. Технічне залізо, що містить різноманітні домішки, уже на вологому повітрі швидко вкривається шаром іржі (кородує):

$4Fe + 3O_2 + 6H_2O = 4Fe(OH)_3\downarrow$.

Проте залізо високого ступеня чистоти на повітрі досить стійке.

У ряду Fe–Co–Ni найстійкіший проти корозії у водному середовищі нікель.

Під час нагрівання метали родини феруму здатні безпосередньо сполучатися із сіркою, галогенами, киснем, фосфором:

$3Fe + 2O_2 = Fe_3O_4$ (залізна окалина);

$2Co + O_2 = 2CoO$;

$3Fe + C = Fe_3C$;

$Ni + S = NiS$;

$2Fe + N_2 = 2FeN$.

Сухий хлор із залізом не взаємодіє, тому його зберігають у стальних балонах. За наявності вологи метали родини феруму енергійно взаємодіють з хлором:

$2Fe + 3Cl_2 = 2FeCl_3$; $Co + Cl_2 = CoCl_2$; $Ni + Cl_2 = NiCl_2$.

Сульфіди металів родини феруму мають чорне забарвлення, їм відповідає формула *Me*S.

Стійкий карбід Fe_3C утворюється лише у випадку феруму, карбід кобальту малостійкий, а карбіди нікелю невідомі.

З воднем метали родини феруму не утворюють стехіометричних сполук, проте у високодисперсному стані вони здатні поглинати значні кількості водню. Найкраще вбирає водень нікель, який утворює продукт, близький за складом до NiH_2. Утворення таких металічних фаз зумовлює високу каталітичну активність металів родини феруму, особливо нікелю.

Для Fe, Co і Ni характерне утворення карбонілів. Карбоніли $Fe(CO)_5$ і $Co_2(CO)_8$ добувають, діючи оксидом карбону (II) на порошкоподібні метали за підвищеного тиску і температури 100–200 °C. Нікель утворює сполуку $Ni(CO)_4$ і за атмосферного тиску. У карбонілах Fe, Co і Ni виявляють формальний нульовий ступінь

окиснення. Усі карбоніли отруйні. Вони практично нерозчинні у воді, проте розчинні в органічних розчинниках.

Усі метали родини феруму в ряду електрохімічних потенціалів розміщені до водню, тому вони розчиняються в кислотах-неокисниках з виділенням водню. Метали окиснюються при цьому до ступеня окиснення +2:

$Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2\uparrow$;

$Co + 2HCl = CoCl_2 + H_2\uparrow$.

Найлегше розчиняється в кислотах-неокисниках залізо, найважче – нікель. У концентрованих HNO_3 і H_2SO_4 залізо пасивується. У гарячій концентрованій сульфатній кислоті залізо розчиняється з виділенням сірчистого газу:

$2Fe + 6H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$.

Метали родини феруму стійкі проти дії розчинів і навіть розплавів лугів.

З розчинів солей ферум легко витісняє всі метали, які в ряду електрохімічних потенціалів розміщені правіше нього. При цьому за відсутності окисників утворюються солі феруму (II):

$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$.

Відомо багато сполук Fe, Co і Ni, в яких ці метали виявляють ступінь окиснення +2. Найстійкішими серед них є сполуки Ni (II). Наприклад, свіжоосаджений гідроксид феруму (II) швидко окиснюється киснем повітря:

$4Fe(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4Fe(OH)_3\downarrow$.

Подібна реакція з $Co(OH)_2$ майже не відбувається, а для $Ni(OH)_2$ взагалі неможлива. Добути $Ni(OH)_3$ можна тільки під дією досить сильних окисників.

Отже, в ряду Fe–Co–Ni знижуються відновні властивості сполук Me^{2+}. Найсильнішими відновниками є солі Fe (II).

Оксиди елементів родини феруму у ступені окиснення +2: FeO, CoO і NiO – це основні оксиди, у воді практично нерозчинні. Відповідні їм гідроксиди отримують при дії лугів на солі Me^{2+}:

$FeCl_2 + 2KOH = Fe(OH)_2\downarrow + 2KCl$.

Оксиди та гідроксиди Fe (II), Co (II) та Ni (II) розчиняються у сильних кислотах з утворенням солей:

$FeO + 2HCl = FeCl_2 + H_2O$;

$Co(OH)_2 + H_2SO_4 = CoSO_4 + 2H_2O$;

$Ni(OH)_2 + 2HNO_3 = Ni(NO_3)_2 + 2H_2O$.

При розчиненні оксиду або гідроксиду феруму (II) в нітратній кислоті утворюється нітрат феруму (III), оскільки нітратна кислота є сильним окисником:

$3FeO + 10HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 5H_2O$.

У водних розчинах іони Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} утворюють аквакомплекси складу $[E(H_2O)_6]^{2+}$, кожен з яких має певне забарвлення: $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ – світло-зелене, $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ – рожеве, а $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ – зелене. Такий же колір мають кристалогідрати відповідних солей.

Для кобальту (II) також характерне координаційне число 4, відповідні координаційні сполуки Co^{2+} мають яскраво-синє забарвлення.

Крім молекул води, іони Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} можуть координувати навколо себе молекули аміаку, амінів та інших сполук. У ряду Fe–Co–Ni зростає стійкість комплексних аміакатів $[Me(NH_3)_6]^{2+}$. Завдяки утворенню аміакату $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ гідроксид нікелю (II) легко розчиняється у водному розчині аміаку:

$Ni(OH)_2 + 6NH_3 = [Ni(NH_3)_6](OH)_2$.

Найстійкішими комплексними сполуками Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} є комплексні ціаніди. У лабораторній практиці широко використовується гексаціаноферат (II) калію $K_4[Fe(CN)_6]$ (жовта кров’яна сіль). При взаємодії іона $[Fe(CN)_6]^{3+}$ з іонами Fe^{3+} утворюється синій осад “берлінської блакиті”:

$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] = Fe_4[Fe)CN)_6]\downarrow + 12KCl$.

За цією реакцією аналітично виявляють іони Fe^{3+}.

Також широко застосовується в лабораторній практиці подвійна сіль феруму (II) і амонію $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$ (сіль Мора). Цю сіль використовують як джерело іонів Fe^{2+}.

Як уже зазначалося, серед металів родини феруму ступінь окиснення +3 найчастіше виявляє ферум.

Сполуки Fe^{3+} отримують при дії окисників на металічне залізо або окисненням сполук феруму (II). Так, під дією хлору на залізо утворюється хлорид феруму (III).

Особливо легко процес окиснення відбувається у лужному середовищі: $Fe(OH)_2$ уже в момент утворення починає переходити в $Fe(OH)_3$. Солі феруму (II) також можуть окиснюватися у кислому середовищі:

$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 = 5Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O$.

Солі Fe(II) при зберіганні на повітрі окиснюються до солей Fe(III).

Солі Co(II) стійкі, окиснюються лише в лужному середовищі, а солі Ni(II) – лише у сильнолужному середовищі. Під час окиснення солей *Me*(II) у лужному середовищі утворюються малорозчинні гідроксиди: бурий $Fe(OH)_3$, коричнево-бурий $Co(OH)_3$ і чорний $Ni(OH)_3$. Формули гідроксидів $Me(OH)_3$ умовні, їх слід записувати як $Me_2O_3 \cdot nH_2O$.

Гідроксид нікелю (III) є досить сильним окисником.

Під час нагрівання $Fe(OH)_3$ утворюється червоно-коричневий оксид феруму(III) Fe_2O_3. При нагріванні до температури понад 1400 °C він перетворюється у залізну окалину Fe_3O_4:

$6Fe_2O_3 = 4Fe_3O_4 + O_2\uparrow$.

При зневодненні $Co(OH)_3$ утворюється Co_3O_4 (а не Co_2O_3), а потім CoO. Гідроксид нікелю (III) розкладається за температури 140 °C з утворенням NiO.

Оксиди Co_2O_3 і Ni_2O_3 можна добути при обережному нагріванні нітратів Co(II) і Ni(II):

$4Co^{+2}(N^{+5}O_3)_2 = Co^{+3}{}_2O_3 + 8N^{+4}O_2\uparrow + O^0{}_2\uparrow$;

$4Ni(NO_3)_2 = Ni_2O_3 + 8NO_2\uparrow + O_2\uparrow$.

Оксид феруму (III) має слабко виражені амфотерні властивості – при сплавлянні з лугами або карбонатами лужних металів утворює ферити:

$Fe_2O_3 + 2NaOH = 2NaFeO_2 + H_2O$;

$Fe_2O_3 + Na_2CO_3 = 2NaFeO_2 + CO_2\uparrow$.

Ферити лужних металів при контакті з водою повністю гідролізують:

$NaFeO_2 + 2H_2O = Fe(OH)_3\downarrow + NaOH$.

Оксид феруму (III) добре розчиняється у кислотах, утворюючи солі феруму (III):

$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$.

Амфотерні властивості $Co(OH)_3$ і $Ni(OH)_3$ виражені значно слабше, ніж у $Fe(OH)_3$.

Оксид і гідроксид кобальту (III) – сильні окисники:

$2Co^{+3}(OH)_3 + 6HCl^{-1} = 2Co^{+2}Cl_2 + Cl^0{}_2\uparrow + 6H_2O$.

Солі феруму (III) є окисниками:

$2FeCl_3 + H_2S = 2FeCl_2 + S + 2HCl$;

$2FeCl_3 + 2KJ = 2FeCl_2 + J_2 + 2KCl$;

$2FeCl_3 + Fe = 3FeCl_2$.

Солі феруму (III) сильно гідролізують, тому їх водні розчини мають сильнокислу реакцію.

При переході від Fe^{3+} до Ni^{3+} помітно зростає окиснювальна здатність іонів, тому гідроксиди $Me(OH)_3$ по-різному взаємодіють з кислотами. Гідроксид феруму (III) легко розчиняється в кислотах з утворенням солей феруму (III):

$2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O$.

Гідроксиди кобальту(III) та нікелю (III) виступають окисниками відносно кислот і утворюють солі двовалентних металів і кисень.

Якісною реакцією виявлення іонів Fe^{3+} є утворення забарвлених у червоний колір роданідних комплексів:

$FeCl_3 + 3KSCN = Fe(SNC)_3 + 3KCl$.

Як і для Fe(II), для Fe(III) і Co(III) стійкими є ціанідні комплекси $[Fe(CN)_6]^{3+}$ і $[Co(CN)_6]^{3+}$. Серед них найпоширеніша сіль – гексаціаноферат (III) калію $K_3[Fe(CN)_6]$ (червона кров’яна сіль). При дії розчину $K_3[Fe(CN)_6]$ на іони Fe^{2+} утворюється синій осад “турнбулевої сині”:

$3FeCl_2 + 2K_3[Fe(CN)_6] = Fe_3[Fe(CN)_6] + 6KCl$.

Ступінь окиснення +3 для кобальту стабілізується у комплексних сполуках, які можна отримати при окисненні сполук Co (II):

$CoCl_2 + 7KNO_2 + 3CH_3COOH = K_3[Co(NO_2)_6]\downarrow + NO\uparrow + 2KCl + H_2O + 2CH_3COOK$.

Тривалентні метали утворюють стійкі фторидні комплексні сполуки, наприклад $K_3[NiF_6]$, $K_3[CoF_6]$, $Na_3[FeF_6]$. Особливо стійкими є фторидні комплекси Fe (III).

При дії сильних окисників у лужному середовищі на $Fe(OH)_3$ або Fe_2O_3 можна отримати ферати – сполуки Fe (VI), наприклад:

$$2Fe(OH)_3 + 3Br_2 + 10KOH = 2K_2FeO_4 + 6KBr + 8H_2O.$$

Ферати досить сильні окисники, сильніші, ніж $KMnO_4$, тому вони погано зберігаються, особливо у водних розчинах.

4. Добування і фізичні властивості платинових металів

Поширеність у природі та добування. Платина та платиноїди – рутеній, родій, паладій, осмій, іридій – завжди трапляються разом. Сумарний вміст їх у земній корі становить близько 10^{-6} %. Існують вони переважно у вільному стані, а в сульфідних мідно-нікелевих рудах є домішками у вигляді сполук із сульфуром, арсеном та стибієм. Найрідкіснішим серед платиноїдів є рутеній, який був відкритий казанським хіміком К. К. Клаузіусом у 1844 р. і так названий на честь Росії.

Самородна платина трапляється у вигляді суміші металічних сплавів, водить до складу природного сплаву *іридосміну*, що містить як основні компоненти іридій та осмій. Переробка таких природних сплавів зводиться до відмивання їх від пустої породи і розділення суміші металів.

Усі відомі методи переробки самородної платини починаються з її обробки царською горілкою. При цьому платина та паладій переходять у розчин у вигляді комплексних кислот $H_2[MeCl_6]$:

$3Pt + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[PtCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$.

Осмій та іридій частково залишаються у вигляді осаду. Потім за допомогою відновників платиноїди переводять у сполуки, де ці

елементи виявляють нижчі ступені окиснення, а платину осаджують у вигляді малорозчинної комплексної сполуки $(NH_4)_2[PtCl_6]$, яка під час нагрівання розкладається з утворенням порошкоподібної платини:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] = Pt + 2NH_3\uparrow + 2HCl\uparrow + 2Cl_2\uparrow.$$

Потім порошкову платину переплавляють у злитки. Як правило, вона містить 99,7–99,8 % Pt. Для отримання металу високої чистоти процеси розчинення у царській горілці та осадження $(NH_4)_2[PtCl_6]$ повторюють. Також платину очищають методом зонної плавки.

Фізичні властивості та застосування. Усі платиноїди є тугоплавкими білими блискучими металами. Вони належать до благородних металів. За кімнатної температури не піддаються корозії. Найтвердіші з них осмій, рутеній та іридій, найм'якша – платина.

За густиною платиноїди поділяються на легкі (рутеній, родій і паладій) та важкі (осмій, іридій і платина). Найтугоплавкішим є осмій ($T_{плав.}$ = 3050 °C), найнижчу $T_{плав.}$ має паладій (1557 °C).

Під час відновлення платиноїдів з розчинів їхніх сполук утворюються чорні дрібнодисперсні порошки, які називаються *чернями*. Черні мають досить великі площі поверхні, тому застосовуються як каталізатори.

Усі платиноїди можуть поглинати значні кількості водню з утворенням металічних твердих розчинів.

Платинові метали мають широке застосування завдяки їхній хімічній стійкості та високим температурам плавлення. Наприклад, родій застосовують для нанесення тонких покриттів на поверхні срібних ювелірних виробів, рефлекторів прожекторів, проекційних ліхтарів. Різноманітні вироби з платини використовуються у сучасних хімічних лабораторіях – тиглі, чашки, електроди, дріт, фольга.

Платиново-платинородієва термопара Pt–(Pt + 10% Rh) застосовується для вимірювання температур до 1400 °C. Також широко застосовуються платинові термопари опору (з підвищенням температури опір Pt високої чистоти зростає).

Для підвищення твердості платинових сплавів до них додають осмій. Осмій використовують для отримання надтвердих та некородуючих сплавів.

Із сплавів іридію та вольфраму виготовляють термопари, призначені для вимірювання температур до 2000–2300 °С.

Оскільки паладій дешевший, ніж платина, то його часто застосовують замість платини, наприклад для виготовлення контактів електричних реле, зубопротезних сплавів, білого золота.

Усі платинові метали, їх сплави та сполуки застосовують як каталізатори в органічному синтезі.

5. Хімічні властивості платинових металів

Платиноїди відзначаються досить низькою хімічною активністю. Максимально можливий ступінь окиснення +8 у сполуках можуть виявляти лише осмій та рутеній (це відповідає участі в утворенні хімічних зв'язків усіх зовнішніх *s*- і *d*-електронів цих атомів). У решти платиноїдів стійкішими є нижчі ступені окиснення. Відомі сполуки, в яких ці метали виявляють ступені окиснення +2 (Pd, Pt), +3 (Rh, Ir), +4 (Pd, Pt, Ir, Ru), +6 (Ru, Os, Ir), +7 (Ru), +8 (Os, Ru).

Платиноїди здатні добре вбирати водень, найкраще водень вбирає паладій: в одному об'ємі металу за кімнатної температури може розчинитися 800 об'ємів водню.

Платиноїди пасивні відносно більшості речовин, особливо у компактному стані. Дещо більше вони реакційноздатні у порошкоподібному стані, проте з азотом вони не реагують навіть при сильному нагріванні і у вигляді порошків. З вуглецем платиноїди легко утворюють нестійкі карбіди, тому в платинових тиглях і чашках не можна нагрівати речовини, що містять у своєму складі карбон, а також нагрівати платиновий посуд на полум'ї пальника, що дає кіптяву.

Оскільки оксиди платиноїдів амфотерні й руйнуються при нагріванні з лугами за наявності кисню, то в платиновому посуді не можна плавити луги, для цього використовують нікелевий, залізний або срібний посуд.

Усі платиноїди в ряду електрохімічних потенціалів стоять після водню, тому не реагують з кислотами-неокисниками. З кислотами-окисниками ці метали реагують по-різному. У концентрованих сульфатній і нітратній кислотах найкраще розчиняється паладій:

$Pd + 2H_2SO_{4\ (конц.)} = PdSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$;

$Pd + 4HNO_{3\ (конц.)} = Pd(NO_3)_2 + 2NO_2\uparrow + 2H_2O$.

Родій розчиняється в гарячій концентрованій сульфатній кислоті з утворенням комплексної кислоти:

$2Rh + 9H_2SO_{4\ (конц.)} = 2H_3[Rh(SO_4)_3] + 3SO_2\uparrow + 6H_2O$.

Порошкоподібний осмій може взаємодіяти з димучою нітратною кислотою з утворенням OsO_4:

$Os + 8HNO_3 = OsO_4 + 8NO_2\uparrow + 4H_2O$.

При розчиненні платини та паладію в царській горілці утворюються комплексні кислоти $H_2[MeCl_6]$:

$3Pd + 4HNO_3 + 18HCl = 3H_2[PdCl_6] + 4NO\uparrow + 8H_2O$.

Подрібнені родій та іридій можуть розчинятися в суміші концентрованої HCl і $NaClO_3$ при тривалому нагріванні їх у запаяній трубці за температури 120–150 °C:

$2Rh + NaClO_3 + 12HCl = 2H_3[RhCl_6] + NaCl + 3H_2O$.

На решту платиноїдів кислоти та царська горілка не діють. Щоб перевести в розчинний стан рутеній та осмій, їх сплавляють з окиснюючими сумішами, наприклад $NaOH + Na_2O_2$, $NaOH + NaClO_3$.

З киснем компактні платинові метали взаємодіють повільно. Найлегше сполучаються з киснем порошкоподібні рутеній та осмій, при цьому утворюються оксиди RuO_2 і леткий OsO_4. Родій, іридій, платина і паладій утворюють оксиди лише при нагріванні до 600–700 °C: Rh_2O_3, IrO_2, PtO і PdO.

Оксиди платиноїдів амфотерні, з водою не реагують, відповідні їм гідроксиди отримують непрямим способом (дією лугів на солі цих металів). Оксиди і гідроксиди платиноїдів амфотерні або кислотні. Оксиди рутенію (VIII) і осмію (VIII) гідроксидів не утворюють.

З галогенами платиноїди реагують легше, ніж з киснем. Наприклад, під час нагрівання з фтором утворюються фториди, в яких платиноїди виявляють свої вищі ступені окиснення. З хлором та іншими галогенами платиноїди сполучаються важче.

Відомі два хлориди платини – $PtCl_2$ і $PtCl_4$. Паладій навіть за високих температур утворює лише дихлорид $PdCl_2$, який у водному розчині може відновлюватися оксидом карбону (II) до вільного металу:

$PdCl_2 + CO + H_2O = Pd + CO_2\uparrow + 2HCl$.

Цю реакцію використовують для якісного виявлення CO.

Родій та іридій при нагріванні з хлором до температури червоного жару утворюють трихлориди $RhCl_3$ і $IrCl_3$.

При нагріванні платиноїди сполучаються із сіркою, фосфором, арсеном, стибієм та бісмутом.

Відомо багато комплексних сполук платиноїдів. Зв'язок метал–ліганд у цих сполуках значно міцніший, ніж комплексних сполуках феруму, кобальту та нікелю. Це зумовлено більшим зарядом ядер атомів платинових металів і зменшенням радіусів їхніх іонів внаслідок ефекту *d*- і *f*-стиснення. Відомо десятки простих сполук платинових металів і тисячі комплексних. У розчинах існують лише комплексні іони платиноїдів.

При дії аміаку на хлориди $PtCl_2$ і $PdCl_2$ можна отримати нейтральні та катіонні комплексні сполуки $[Me(NH_3)_2Cl_2]$ і $[Me(NH_3)_4]^{2+}$, в яких виявляється sp^2d- гібридизація валентних орбіталей центрального атома (координаційне число 4). Оскільки ці комплекси мають плоску будову (квадрат), то для сполук $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ і $[Pd(NH_3)_2Cl_2]$ відомі *цис*- і *транс*-ізомери, які відрізняють за властивостями, зокрема мають різне забарвлення.

Найстійкішим ступенем окиснення для платини є +4. Тетрахлорид платини – амфотерна сполука з переважанням кислотних властивостей. При розчиненні $PtCl_4$ у воді утворюється сильна комплексна кислота:

$PtCl_4 + 2H_2O = H_2[PtCl_4(OH)_2]$.

До сильних кислот також належить гексахлороплатинатна (VI) кислота $H_2[PtCl_6]$, яка утворюється при розчиненні платини у царській горілці.

При дії аміаку на тетрахлорид платини можна отримати низку комплексних сполук від $[PtCl_4(NH_3)_2]$ до $[Pt(NH_3)_6]Cl_4$, в яких виявляється sp^3d^2 – гібридизація валентних орбіталей центрального атома (координаційне число 6), що зумовлює октаедричну координацію комплексних сполук.

Для платини(II) відома досить стійка тетраціаноплатинатна (II) кислота $H_2[Pt(CN)_4]$, яка є сильною кислотою у водних розчинах.

Для Rh^{3+} та Ir^{3+} відомі галогенідні комплексні сполуки, наприклад $Na_3[IrCl_6]$ і $Na_3[RhCl_6] \cdot 12H_2O$, а для родію – й сульфатні, аміачні та змішані комплекси.

Паладій при розчиненні в царській горілці аналогічно до платини утворює комплексну гексахлоропаладатну (VI) кислоту $H_2[PdCl_6]$, яка при видаленні HNO_3 шляхом нагрівання з HCl переходить у тетрахлоропаладатну (II) кислоту $H_2[PdCl_4]$.

Комплексні сполуки, в яких центральний атом перебуває у ступені окиснення +8, утворює лише осмій. Оксид осмію (VIII) може розчинятися у воді, що свідчить про здатність осмію підвищувати своє координаційне число. Тому OsO_4 може утворювати продукти приєднання з лугами $K_2[OsO_4(OH)_2]$ та з фторидами рубідію і цезію складу $Me_2[OsO_4F_2]$.

Оксиди OsO_4 і RuO_4 леткі, вони отруйні, подразнюють слизові оболонки органів дихання та очей через окиснювальну дію на білкові речовини.

Питання для самоконтролю

1. Які ступені окиснення характерні для заліза, кобальту та нікелю? Наведіть по два приклади сполук цих елементів у характерних ступенях окиснення та охарактеризуйте їх.

2. Які ступені окиснення характерні для платиноїдів? Наведіть по два приклади сполук цих елементів у характерних ступенях окиснення та охарактеризуйте їх.

3. Як взаємодіє залізо, кобальт, нікель із хлоридною, нітратною та сульфатною кислотами? Як ці метали взаємодіють із водою та водними розчинами солей?

4. Охарактеризуйте відношення платиноїдів до води, лугів, кислот.

5. Охарактеризуйте способи одержання заліза та його найважливіших сплавів у промисловості.

6. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити перетворення:

7. $Fe \rightarrow FeCl_2 \rightarrow Fe(OH)_2 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Na_2FeO_4$;

8. $Na_2FeO_4 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow NaFeO_2 \rightarrow Fe(OH)_3 \rightarrow Fe_2O_3 \rightarrow FeO$;

9. $Fe_3O_4 \rightarrow Fe \rightarrow FeCl_3 \rightarrow FeS \rightarrow Fe(NO_3)_3$.

10. Розчини заліза (III) хлориду викликають коагуляцію білків, тому раніше їх використовували як кровоспинні засоби. На чому заснована їх коагулююча дія?

11. Які властивості платиноїдів та їхніх сполук знайшли застосування у промисловості?

12. Яке промислове значення та біологічну роль мають метали родини заліза?

1.12. Хімія елементів I–II B груп

План

1. Мідь та її сполуки.
2. Срібло, золото та їх сполуки.
3. Цинк та його сполуки.

1. Мідь та її сполуки

Мідь (традиційна назва) або **купрум** (назва хімічного елемента в новій хімічній термінології, від лат. *Cuprum*) (хімічний символ Cu) – хімічний елемент з атомним номером 29. Атомна маса міді 63,546. Це пластичний ковкий перехідний метал червонувато-золотистого кольору (рожевий за відсутності оксидної плівки), добрий провідник тепла і електрики.

Загальні відомості. Густина 8,940 г/см3. tпл 1084,5 °С; tкип 2540 °С. Хімічно малоактивний. Взаємодіє з галогенами, сіркою, селеном, утворює комплексні сполуки з ціанідами та ін. Солі одновалентної міді у воді практично нерозчинні й легко окиснюються до сполук двовалентної міді. Солі двовалентної міді добре розчинні у воді і в розбавлених розчинах повністю дисоційовані.

Мінерали міді. Відомо 170–200 мінералів міді, але промислове значення мають близько 20. До них належать: самородна мідь Cu (92 %), халькопірит (мідний колчедан) $CuFeS_2$ (34,6 %), борніт Cu_5FeS_4(63,3 %), кубаніт $CuFe_2S_3$ (22 24 %), халькозин Cu_2S (79,9 %), ковелін (мідний блиск) CuS (66,5 %), тенантит $3Cu_2S{\cdot}As_2S_3$ (57,5 %), тетраедрит $3Cu_2S{\cdot}Sb_2S_3$ (52,3 %), енаргіт Cu_3AsS_4, куприт Cu_2O (88,8 %), тенорит CuO (79,9%), малахіт $Cu_2CO_3{\cdot}Cu(OH)_2$ (57,4 %), азурит 2 $CuCO_3{\cdot}Cu(OH)_2$ (55,3 %), халькантит $Cu[SO_4]\cdot 5H_2O$ (31,8 %), бронцантит $CuSO_4{\cdot}3Cu(OH)_2$ (56,2 %), атакаміт $CuCl_2{\cdot}3Cu(OH)_2$ (59,5 %), хризокола $CuSiO_3{\cdot}nH_2O$ (36,6), делафосит $CuFeO_2$, ендрюсит та ін.

Хімічні властивості. Мідь – малоактивний метал, в електрохімічному ряду напруг вона стоїть правіше за водень. Вона не взаємодіє з водою, розчинами лугів, соляною і розбавленою

сірчаною кислотою. Проте в кислотах – сильних окислювачах (наприклад в азотній і концентрованій сірчаній) – мідь розчиняється:

$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$.

Концентрована мідь має достатньо високу стійкість до корозії. Проте у вологій атмосфері, що містить вуглекислий газ, мідь покривається зеленуватим нальотом основного карбонату міді:

$2Cu + O_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow Cu(OH)_2 + CuCO_3$.

У сполуках мідь може проявляти ступені окиснення +1, +2 і +3, з яких +2 – найбільш характерний і стійкий. Мідь (II) утворює стійкий оксид CuO і гідроксид Cu(OH)2. Цей гідроксид амфотерний, добре розчиняється у кислотах $Cu(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CuCl_2 + 2H_2O$ і в концентрованих лугах. Солі міді (II) знайшли широке застосування в народному господарстві. Особливо важливим є мідний купорос – кристалогідрат сульфату міді (II) CuSO4.

Застосування. Сучасне широке застосування міді пов’язане з її високою електропровідністю, хімічною стійкістю, пластичністю і здатністю утворювати сплави з багатьма металами: оловом (бронза), цинком (латунь), нікелем (мельхіор) та ін. Мідь використовується в різних галузях промисловості: електротехнічній (50 %), машинобудуванні (25 %), будівельній, харчовій і хімічній (25 %) галузях.

Більше половини міді, що добувається, використовується в електротехніці для виготовлення різних проводів, кабелів, струмопровідних частин електротехнічної апаратури. Завдяки високій теплопровідності мідь – незамінний матеріал теплообмінників і холодильної апаратури. Крім того, з міді виготовляють деталі хімічної апаратури та інструмент для роботи з вибухонебезпечними або легкозаймистими речовинами.

Широко застосовується мідь у гальванотехніці для нанесення мідних покриттів, одержання тонкостінних виробів складної форми, виготовлення кліше в поліграфії та ін.

Дюралюміній – є сплавом алюмінію, де основним легуючим елементом є мідь (вміст 4,4 %), а також магній (1,5 %) та марганець (0,5 %).

В ювелірній справі часто використовуються сплави золота з міддю для збільшення міцності виробів при деформаціях і стійкості до стирання, так як чисте золото м'який метал і не є стійким до цих механічних впливів.

Мідь у хімічних сполуках. Мідний купорос (у природі зустрічається у вигляді мінералу халькантит, хімічна формула $CuSO_4 \cdot 5H_2O$) використовується як окремо в 1...2, так і в суміші із свіжогашеним вапном у 1...4 % концентрації (бордоська рідина) у сільському господарстві для боротьби з хворобами рослин. У промисловості мідний купорос використовується при виробництві штучних волокон, органічних барвників, мінеральних фарб, миш'якових хімікатів, для збагачення руди при флотації.

Оксиди міді (Cu_2O, CuO) використовуються для отримання високотемпературних надпровідників.

Оксид міді (іноді з додаванням оксиду барію або оксиду вісмуту для збільшення ємності) використовується як катод у мідно-оксидному гальванічному елементі (винайдений у 1882 році Лаландом) – хімічному джерелі електричного струму, в якому анодом є цинк (рідше олово), а електролітом слугує гідроксид калію.

2. Срібло, золото та їх сполуки

Аргентум – хімічний елемент із атомним номером 47, проста речовина якого, **срібло**, є блискучим, пластичним металом.

Срібло має найкращу серед природних речовин електропровідність завдяки своїм інертним властивостям, стійкості до корозії та легкості плавлення.

Знаходження в природі. У природі зустрічається у вигляді самородного срібла і у вигляді сполук із сіркою, арсеном, стибієм та хлором у таких рудах, як аргентит Ag_2S, рогове срібло $AgCl$ та піраргірит Ag_3SbS_3, кераргірит.

Основними джерелами срібла є мідні, мідно-нікелеві, свинцеві та свинцево-цинкові руди.

Отримання. Метал також можна отримати електролітичною очисткою міді й свинцю, які часто містять срібло в незначній кількості.

Властивості. Срібло – м'який метал. Атомна маса 107,88. Чисте срібло білого кольору, м'яке, тягуче, має велику ковкість. Його питома вага 10,5 г/см3, температура плавлення становить 960,5–962 °С, а густина становить 10,5 г/см3.

Срібло є малоактивним металом, внаслідок хімічної стійкості його відносять до благородних металів. За своїми властивостями срібло близьке до золота та міді. Срібло не взаємодіє з киснем, водою, розчинами лугів, із солями, розбавленою сірчаною кислотою, стійкий проти корозії.

Срібло розчиняється лише у таких кислотах, які є сильними окисниками (азотна кислота, гаряча концентрована сірчана кислота та ін.). У своїх сполуках срібло, як правило, одновалентне.

При нагріванні взаємодіє із сіркою.

При дії лугів на солі срібла утворюється гідрат закису, який легко відщепляє воду, даючи оксид срібла Ag_2O.

Велике практичне значення мають галоїдні сполуки срібла. Під дією світла вони розпадаються, виділяючи металеве срібло; на цьому явищі ґрунтується фотографічний процес. При дії аміаку на нерозчинні солі срібла утворюються розчинні у воді комплексні сполуки.

Серед усіх металів має найвищу електропровідність за звичайних умов. Найкраще серед металів проводить тепло та електричний струм.

Фізичні та хімічні властивості срібла пояснюються його електронною стуктурою із повністю заповненою d-оболонкою і єдиним електроном на s-оболонці. Завдяки цьому єдиному електрону срібло одновалентне, в металі цей електрон легко відривається від іонного кора атома й колективізується, утворюючи електронний газ.

Сполуки срібла. При дії лугів на розчини солей срібла утворюється гідрат окису срібла. Нагрівання гідрату окису срібла понад 60о дає окис срібла:

$2AgOH \rightarrow Ag_2O + H_2O$.

Це порошок бурого кольору, слабко (1:3000) розчинний у воді, причому він надає воді металевий смак і лужність. При нагріванні вище 250о окис срібла розкладається на срібло і кисень.

При дії на розчини солей срібла сірководню утворюється стійке сірчисте срібло:

$2AgNO_3 + H_2S \rightarrow Ag_2S + 2HNO_3$.

Сірчисте срібло може утворюватися і на поверхні срібних виробів під дією сірководню, що знаходиться в повітрі. Металеве срібло при нагріванні в концентрованій сірчаній кислоті утворює сірчанокисле срібло:

$2Ag + 2H_2SO_4 \rightarrow Ag_2SO_4 + 2H_2O + SO_2$.

Діючи на металеве срібло азотною кислотою, отримують азотнокисле срібло (ляпіс):

$Ag + 2HNO_3 \rightarrow AgNO_3 + NO_2 + H_2O$.

Азотнокисле срібло отруйне.

Фтористе срібло – $AgF \cdot 2H_2O$ – прозорі кристали, які розпливаються при звичайній температурі і розчиняються у воді в обсязі 1:1,5.

Хлористе срібло AgCl при сплаві із содою розкладається. Утворення хлористого срібла є найбільш якісною реакцією на срібло.

Бромисте срібло AgBr – світлочутливий жовтувато-білий зернистий або пластівчастий осад.

Йодисте срібло AgJ – ясно-жовтий аморфний порошок, майже нерозчинний у воді, гідраті окису амонію і розбавлених кислотах, розчинний у концентрованих розчинах йодистого калію і гіпосульфіту ($Na_2S_2O_3$).

При дії на азотнокисле срібло ціаністого калію утворюється ціаністе срібло – білий порошок:

$AgNO_3 + KCN \rightarrow AgCN + KNO_3$.

Воно не розчинне у воді, але легко розчиняється в надлишку розчину ціаністих солей з утворенням комплексних ціанідів:

$AgCN + KCN \rightarrow K[Ag(CN)_2]$.

Подібно золоту металеве срібло у присутності кисню розчиняється в ціаністих солях лужних металів:

$4Ag + 8KCN + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4K[Ag(CN)_2] + 4KOH$.

Цією реакцією користуються при вилученні срібла із руд.

При дії на азотнокисле срібло розчину роданистого калію утворюється нерозчинне у воді роданисте срібло:

$AgNO_3 + KCNS \rightarrow AgCNS + KNO_3$.

Діючи на розчин азотнокислого срібла в азотній кислоті хромовокислим або двохромовокислим калієм, отримують двохромовокисле срібло $Ag_2Cr_2O_7$ – осад блискучого червоного кольору. При кип'ятінні з водою двохромовокисле срібло переходить у хромовокисле срібло Ag_2CrO_4 – осад червоного кольору, який при охолодженні знову утворює двохромовокисле срібло.

При дії на азотнокисле срібло вуглекислого натрію утворюється вуглекисле срібло – порошок білого кольору:

$2AgNO_3 + Na_2CO_3 \rightarrow Ag_2CO_3 + 2NaNO_3$

При кип'ятінні воно жовтіє внаслідок часткового розкладання:

$Ag_2CO_3 \leftrightarrow Ag_2O + CO_2 \uparrow$

Вуглекисле срібло важко розчиняється у воді, але легко в карбонатах лужних металів.

А при пропусканні через лужний розчин азотнокислого срібла ацетилену утворюється карбід срібла AgC_2, який у сухому стані вибухає. Навіть при легкому розтиранні в ступці.

Золото. Аурум (Au) – хімічний елемент з атомним номером 79, проста речовина якого – жовтий інертний пластичний метал **золото**. Густина золота (при 20 °С) 19320 кг/м³; tпл = 1046,5 °С.

Хімічні властивості. Золото має виняткову хімічну інертність, це метал, на який не діють розбавлені і концентровані кислоти. За нормальних умов золото не взаємодіє ні з киснем, ні з сіркою. Золото стійке до дії атмосферної корозії і різних типів природних вод. Воно звичайно розчиняється у водних розчинах, що містять ліганд (що створює із золотом комплекси) і окиснювач, але кожний із цих реагентів, взятий нарізно, не здатний розчинити золото. Так, наприклад, золото не розчиняється в соляній або азотній кислоті, але легко розчиняється в так званій «царській горілці» (суміші 3:1 $HCl+HNO_3$), у хромовій кислоті за наявності хлоридів і бромідів лужних металів, в ціанідних розчинах за наявності повітря або пероксиду водню з утворенням ціаноаурутіону. Золото розчиняється також у розчинах тіосульфату, тіосечовини.

3. Цинк та його сполуки

Цинк – хімічний елемент з атомним номером 30, в'язкий блакитно-сірий метал. Цинк належить до 12 групи періодичної таблиці і за своїми хімічними властивостями близький до магнію в тому сенсі, що має ступінь окиснення +2. Найчастіше він зустрічається у вигляді сульфіду, його основна порода – сфалерит (цинкова обманка).

Отримання. У світі щорічно виробляється 10 мільйонів тон цинку. Це четвертий за об'ємом використання метал після заліза, алюмінію та міді. Здебільшого сировиною слугують сірчані руди, в яких сфалерит змішаний із сульфідами інших металів.

Цинк у природі як самородний метал не зустрічається. Його добувають з поліметалічних руд, що містять 1–4 % Zn у вигляді сульфіду, а також Cu, Pb, Ag, Au, Cd, Bi. Руди збагачують селективною флотацією, отримуючи цинкові концентрати (50–60 % Zn) і одночасно свинцеві, мідні, а іноді також піритні концентрати. Цинкові концентрати обпалюють у печах в киплячому шарі, переводячи сульфід цинку в оксид ZnO; при цьому утворюється сірчистий газ SO_2, що витрачається на виробництво сірчаної кислоти. Від ZnO до Zn йдуть двома шляхами. За пірометалургійним (дистиляційним) способом, який існує здавна, обпалений концентрат піддають спіканню для збільшення зернистості і газопроникності, а потім відновлюють вугіллям або коксом при 1200–1300 °C: $ZnO + C = Zn + CO\uparrow$. Утворену при цьому пару металу конденсують і розливають у форми. Спочатку відновлення проводили тільки в ретортах з обпаленої глини, що обслуговуються вручну, пізніше стали застосовувати вертикальні механізовані реторти з карборунду, потім – шахтні і дугові електропечі; із свинцево-цинкових концентратів цинк одержують у шахтних печах з дуттям. Продуктивність поступово підвищувалася, але цинк містив до 3 % домішок, в тому числі і цінний кадмій. Дистиляційно цинк очищають ліквацією (тобто відстоюванням рідкого металу від заліза і частини свинцю при 500 °C), досягаючи чистоти 98,7 %. Застосовують іноді більш складне і дороге очищення – ректифікацію, вона дає метал чистотою 99,995 % і дозволяє витягати з цинку кадмій.

Основний спосіб отримання цинку – електролітичний (гідрометалургійний). Обпалені концентрати обробляють сірчаною кислотою; отриманий сульфатний розчин очищають від домішок осадженням їх цинковим пилом і піддають електролізу у ваннах, щільно викладених всередині свинцем або вініпластом. Цинк осідає на алюмінієвих катодах, з яких його щодоби видаляють (здирають) і плавлять в індукційних печах. Зазвичай чистота електролітного цинку 99,95 %, повнота вилучення його з концентрату (з урахуванням переробки відходів) 93–94 %. З відходів виробництва отримують цинковий купорос, Pb, Cu. Cd, Au, Ag, іноді також In, Ga, Ge, Tl.

Застосування: цинк використовують як антикорозійний матеріал, ним покривають вироби зі сталі та заліза (цинкування), а також як конструкційний матеріал для цинкографії анодів, використаних в електролізерах і гальванічних елементах.

Використовується також латуні як сплав цинку з міддю.

Питання для самоконтролю

1. Охарактеризуйте будову атомів d-елементів I Б підгрупи. Які орбіталі в атомах купруму, аргентуму та ауруму є валентними?

2. Які ступені окиснення характерні для елементів I Б підгрупи? Які з них найбільш характерні для купруму, аргентуму та ауруму?

3. Охарактеризуйте відновлювальні властивості простих речовин. Як вони змінюються у ряду Cu – Au?

4. Які властивості ауруму дозволяють віднести його до благородних металів? Розгляньте відношення металів I Б групи до кисню, галогенів, сірки.

5. Охарактеризуйте відношення міді, срібла та золота до розбавлених та концентрованих розчинів кислот, лугів та солей.

6. Закінчіть рівняння реакцій:

$Cu + H_2SO_4$(к.)→

$Cu + HNO_3$(розб.)→

$CuO + NH_3 \rightarrow$

$AgNO_3 \xrightarrow{t}$

$Cu + FeCl_2 \rightarrow$

$Ag + HNO_3$(розб.)$\rightarrow$

$Au_2O_3 \xrightarrow{t}$

7. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити перетворення:

$Cu(OH)_2 \rightarrow [Cu(NH_3)_2]Cl \rightarrow CuO \rightarrow Cu_2O \rightarrow CuSO_4$;

$Ag \rightarrow Ag_2O \rightarrow [Ag(NH_3)_2]OH \rightarrow Ag_2S \rightarrow Ag_2SO_4$;

$Au \rightarrow AuCl_3 \rightarrow Au_2O_3 \rightarrow Na_2AuO_2 \rightarrow Au \rightarrow AuCl$.

8. Охарактеризуйте будову атомів d-елементів II групи. Яку електронну конфігурацію мають вони в основному стані? До яких електронних родин можна віднести ці елементи та чому?

9. Які орбіталі в атомах елементів II Б групи можуть брати участь в утворенні хімічного зв'язку? Який тип зв'язку характерний для Zn, Cd і Hg у сполуках?

10. Які ступені окиснення характерні для елементів цієї підгрупи? Як можна пояснити те, що вони не виявляють ступенів окиснення більших, ніж +2?

11. Як змінюються відновлювальні (металеві) властивості простих речовин у ряду Zn – Hg? Що спільного та відмінного у хімічних властивостях цих металів? Охарактеризуйте відношення металів II Б групи до води, кислот, лугів та солей. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

12. Як змінюють кислотно-основні та окисно-відновлювальні властивості оксидів та гідроксидів у ряду Zn – Hg? Напишіть рівняння реакцій, що характеризують амфотерні властивості цинку оксиду та гідроксиду.

13. Де у промисловості застосовуються сполуки цинку, кадмію та меркурію?

14. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна здійснити перетворення:

$Zn(OH)_2 \rightarrow Zn \rightarrow Zn(OH)NO_3 \rightarrow K_2ZnO_2 \rightarrow Zn(OH)_2$;

$CdSO_4 \rightarrow Cd \rightarrow [Cd(NH_3)_6]SO_4 \rightarrow CdS \rightarrow Cd(OH)_2$;

$HgO \rightarrow Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg(NO_3)_2 \rightarrow HgCl_2 \rightarrow K_2[HgI_4] \rightarrow HgS$.

РОЗДІЛ 2
ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

2.1. Теоретичні аспекти органічної хімії

План

1. Теорія хімічної будови органічних сполук О. Бутлерова.
2. Класифікація органічних сполук.
3. Номенклатура.

1. Теорія хімічної будови органічних сполук О. Бутлерова

Поняття «органічна речовина» та «органічна хімія» ввів у 1827 р. шведський хімік І. Берцеліус (1779–1848). Він визначив органічну хімію як хімію речовин рослинного або тваринного походження. Ці речовини (вино, цукор, оцет, ефірні масла, барвники) були відомі людству з давніх часів. У XVIII ст. хіміки визначили, що вони складаються з небагатьох елементів: вуглецю, водню, кисню, азоту, сірки та фосфору (останні чотири елементи трапляються не в усіх органічних речовинах).

Однак на той час вчені могли лише виділяти органічні речовини із продуктів життєдіяльності організмів і аналізувати їх, але не знали їх будови, не вміли добувати штучно (синтезувати).

У 1828 р. німецький учений Ф. Велер (1800–1882), нагріваючи водний розчин ціанату амонію NH_4NCO, який вважався мінеральною речовиною, одержав сечовину ($(NH_2)_2CO$) – продукт життєдіяльності тваринних організмів. Російський учений М. Зінін (1812–1880) у 1832 р. синтезував анілін $C_6H_5NH_2$, який раніше був виділений з природного барвника індиго. У 1848 р. німецький хімік Г. Кольбе (1818–1887) і англійський хімік Е. Франкланд (1818–1889) синтезували оцтову кислоту.

Французький хімік М. Бертло (1827–1907) у 1854 р. штучним шляхом добув жири. У 1861 р. російський хімік О. Бутлеров синтезував цукристу речовину. Так поступово вчені дійшли висновку, що органічні речовини утворюються за тими ж законами, що і неорганічні.

Зараз органічними речовинами вважають сполуки вуглецю з іншими елементами, а органічну хімію визначають як хімію сполук вуглецю. Чіткого розмежування між органічними й неорганічними речовинами не існує. Так, для деяких сполук вуглецю (оксиди, карбіди, солі вугільної кислоти) характерні типові властивості неорганічних речовин, тому вони вивчаються в курсі неорганічної хімії.

Однак органічну хімію виділяють як окрему науку, бо органічні речовини відрізняються від неорганічних.

Кількість органічних речовин надзвичайно велика – близько 7 млн, а неорганічних набагато менша – їх налічується кілька сотень тисяч.

Органічні речовини є основним матеріалом (крім води), з якого побудовані організми рослин і тварин. Вони не такі стійкі, як неорганічні речовини, легко змінюються під час нагрівання, більшість з них горючі.

Хімічні реакції між органічними речовинами відбуваються повільніше, ніж між неорганічними.

Для органічних речовин характерне явище ізомерії. Ізомерами називають речовини, які мають однакові якісний, кількісний склад і молекулярну масу, але різну будову, і тому – різні фізичні та хімічні властивості. Прикладом таких речовин є диметиловий ефір і етиловий спирт. Вони мають однакову брутто–формулу C_2H_6O і температури кипіння – 23,6°С і 78,4°С. Спирт реагує з лужними металами, а ефір не реагує.

На сьогодні синтезовано багато органічних речовин, які утворюються в рослинних і тваринних організмах (вітаміни, гормони, барвники), а також сполуки, що в природі не трапляються (штучні та синтетичні волокна, синтетичний каучук, пластичні маси, отрутохімікати, антибіотики, ліки тощо).

Науковою основою органічної хімії є теорія хімічної будови, створена російським вченим О. Бутлеровим. У 1858–1861 рр. він сформулював основні положення цієї теорії.

1. Атоми розташовані в молекулах не безладно, а сполучені один з одним хімічними зв’язками у певній послідовності, відповідно до їх валентності.

2. Властивості речовин залежать не тільки від їх якісного та кількісного складу, але й від хімічної будови молекул.

3. Атоми або групи атомів у молекулах взаємно впливають один на одного, безпосередньо або через інші атоми.

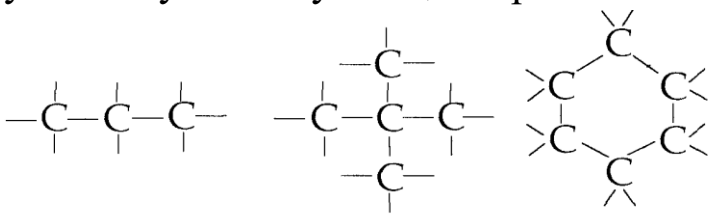
Розглянемо докладніше положення теорії хімічної будови О. Бутлерова.

Перше положення. До О. Бутлерова вчені вважали, що склад однієї сполуки можна виражати різними формулами, а будову речовин неможливо пізнати. Так, А. Кекуле користувався 20 формулами оцтової кислоти. Більшість учених взагалі не вірила в існування атомів і молекул.

О. Бутлеров вважав, що атоми та молекули реально існують. Він узагальнив відомі на той час наукові факти та поняття: відкриття валентності елементів (Е. Франкланд, 1858), встановлення чотиривалентності вуглецю (А. Кекуле, 1857), відкриття здатності атомів вуглецю сполучатися один з одним (А. Купер, А. Кекуле, 1857), пропозицію позначати хімічні сили зчеплення атомів валентним штрихом (А. Купер, 1858), уточнення понять “атом”, “молекула” (Перший міжнародний конгрес хіміків, 1860).

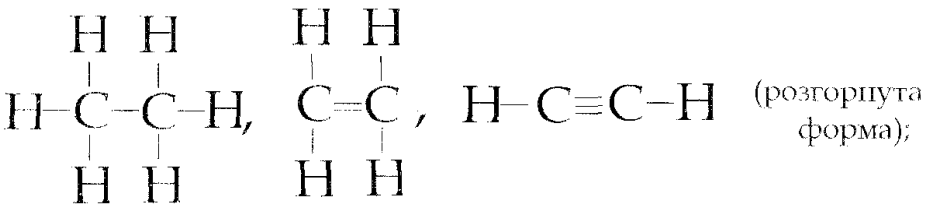
О. Бутлеров ввів поняття “хімічна будова речовин”. Хімічною будовою він назвав послідовність зв’язків атомів у молекулі.

Вуглець в органічних сполуках є чотиривалентним. Атоми вуглецю можуть сполучатися у ланцюги різних конфігурацій:

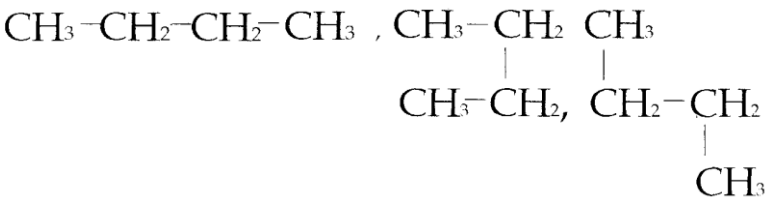


Прямі Розгалужені Замкнені

О. Бутлеров стверджував, що кожна органічна речовина має певну хімічну будову, що виражається лише однією структурною формулою, яку можна записати у розгорнутому або скороченому вигляді. Наприклад, порядок сполучення атомів у молекулах етану C_2H_6, етилену C_2H_4 і ацетилену C_2H_2 зображають так:



CH_3-CH_3, $H_2C=CH_2$, $HC\equiv CH$ (скорочена форма).

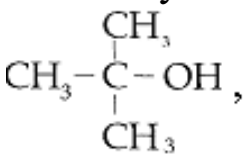


Структурні формули відображають тільки послідовність сполучення атомів, а не їх розміщення в просторі. Тому формули бутану: є однією структурною формулою, оскільки порядок сполучення атомів вуглецю в них однаковий.

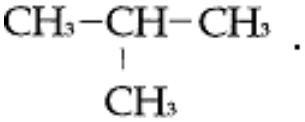
За структурною формулою речовини можна встановити її властивості. Хімічну будову сполуки визначають шляхом вивчення її хімічних властивостей та реакцій утворення.

Друге положення. Тривалий час вчені не могли пояснити явище ізомерії. О. Бутлеров встановив, що ізомери виявляють різні властивості (фізичні та хімічні), тому що мають різну будову. Дійсно, такі ізомери, як диметиловий ефір і етиловий спирт, мають однаковий склад, але різні властивості внаслідок різної хімічної будови. Хімічна будова цих речовин виражається різними структурними формулами.

О. Бутлеров передбачав існування двох ізомерів бутану C_4H_{10}, трьох – пентану C_5H_{12}, а також ізомерів різних спиртів. У 1864 р. він синтезував третинний бутанол:



а в 1866 р. – ізобутан:



Теорія хімічної будови пояснила причину різноманітності сполук вуглецю. Цією причиною є існування ізомерії, а також

здатність чотиривалентного вуглецю утворювати ланцюги, які можуть замикатися в кільця.

Третє положення. З неорганічної хімії відомо, що водень у воді H_2O, хлороводневій кислоті HCl та аміаку NH_3 має різні властивості. З хлороводневої кислоти його легко можуть витіснити різні метали, з води – лише лужні та лужноземельні, а з аміаку водень витіснити важко. Це явище обумовлене різним впливом на водень атомів кисню, хлору, азоту.

О. Бутлеров вважав, що під час утворення молекул атоми взаємодіють, надаючи один одному частину своєї хімічної спорідненосгі. У молекулах створюється певний порядок розміщення хімічної спорідненості. Тому властивості одного й того ж елемента в різних сполуках різні і відмінні від властивостей ізольованого атома. Положення про взаємний вплив атомів є найважливішим у теорії хімічної будови.

Таким чином, під поняттям “хімічна будова” О. Бутлеров розумів не лише певний порядок сполучення атомів у молекулі, але й порядок їх взаємного впливу. Вчений ще не знав, як відбувається взаємний вплив атомів у молекулі, але розумів, що молекула не є простою сумою атомів, хоча і з’єднаних у певному порядку.

Теорія хімічної будови мала велике значення для наукового розуміння природи, розвитку хімічної науки та промисловості. Її положення стосуються будови органічних і неорганічних речовин.

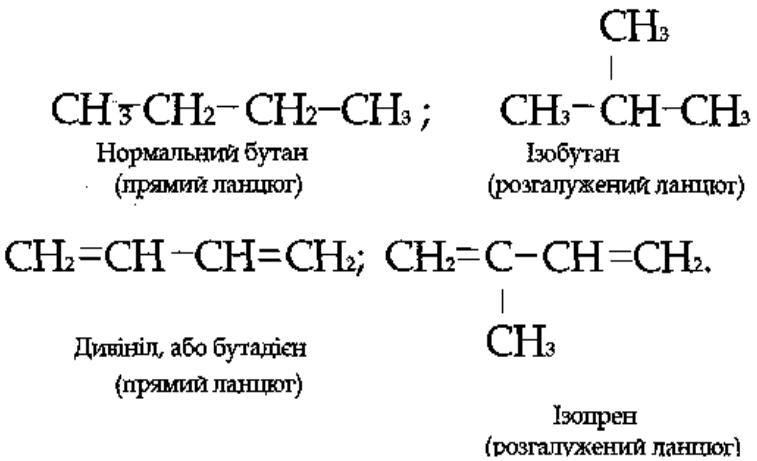
Сучасна електронна теорія будови речовини підтвердила правильність теорії О. Бутлерова, пояснила природу хімічного зв’язку в органічних сполуках і природу взаємного впливу атомів у молекулах. Атоми в молекулах органічних сполук з’єднані переважно ковалентними простими σ – зв’язками або кратними $\sigma + \pi$ – зв’язками. Чотиривалентність вуглецю визначається електронною будовою його атомів.

Властивості речовин залежать не тільки від їх складу, але й від природи хімічного зв’язку. Під час утворення хімічних зв’язків змінюється електронна будова атомів. Природа їх взаємного впливу обумовлена поляризацією ковалентних зв’язків внаслідок різних електронегативностей атомів.

2. Класифікація органічних сполук

Залежно від складу та будови вуглецевого ланцюга органічні сполуки поділяють на ациклічні та циклічні.

Ациклічними є сполуки, молекули яких складаються з відкритих (незамкнених) вуглецевих ланцюгів – прямих або розгалужених:

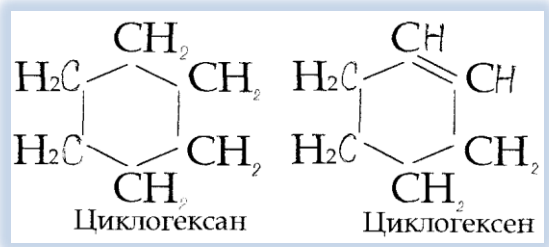


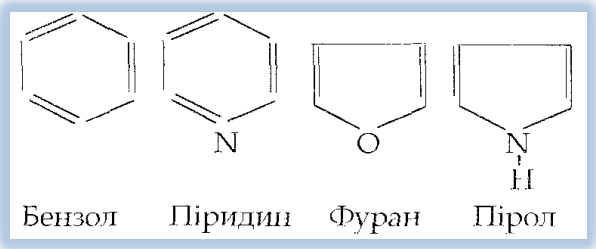
Ациклічні сполуки називають аліфатичними або сполуками жирного ряду. Їх поділяють на насичені та ненасичені.

Сполуки з простими σ – зв'язками (C – C) є насиченими, а з кратними σ + π зв'язками (C = C, C ≡ C) – ненасиченими.

Етан, бутан та ізобутан – ненасичені сполуки, етилен, ацетилен, дивініл, ізопрен – ненасичені.

Циклічними називають сполуки, молекули яких складаються із замкнених у кільця вуглецевих ланцюгів:





Циклічні сполуки поділяються на карбо- та гетероциклічні.

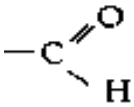
Карбоциклічними (ізоциклічними) називають сполуки, замкнені ланцюги яких містять лише атоми вуглецю (наприклад циклогексан, циклогексен, бензол). Розрізняють такі карбоциклічні сполуки: аліциклічні (насичені та ненасичені) та ароматичні. Так,

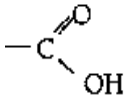
циклогексан – насичена аліциклічна сполука, циклогексен – ненасичена аліциклічна, бензол – ароматична сполука.

Гетероциклічними є сполуки, замкнені ланцюги яких містять, крім атомів вуглецю, атоми інших елементів – кисню, азоту, сірки тощо. До них належать фуран, піридин, пірол.

Хімічні властивості органічних сполук залежать, перш за все, від характеру зв'язків і наявності в їх молекулах різних функціональних груп.

Функціональними називають групи атомів, що надають речовинам певних хімічних властивостей: – OH (гідроксигрупа), – NH_2 (аміногрупа),

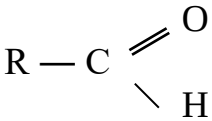
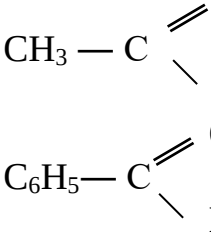
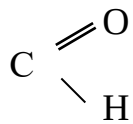
– $N0_2$ (нітрогрупа), >C=O (карбонільна  група), (альдегідна група),

 (карбоксильна група) та ін.

За наявністю в молекулі функціональної групи всі органічні речовини поділяються на класи.

Таблиця 2.1

Класи органічних сполук

Клас сполуки			**Функціональна група**	
Назва	**Загальна формула**	**Сполука**	**Назва**	**Формула**
Вуглеводні	CnHm, або R— H	CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2, C_6H_6	–	–
Галогенопохідні вуглеводнів	R — Hal	CH_3Cl, $C_2H_4Cl_2$	Галогени	- F, - Cl, - Br, - J
Спирти	R — OH	C_2H_5OH	Гідрокси - група	- OH
Альдегіди			Альдегідна	

Кетони	R — C(=O)H	$CH_3—C(=O)—C_2H_5$	Карбонільна	>C = O
Карбонові кислоти	R — C(=O)OH	CH_3 — C(=O)OH, C_6H_5— C(=O)OH	Карбоксильна	— C(=O)OH
Нітросполуки	R — NO_2	CH_3 — NO_2, C_6H_5 — NO_2	Нітрогрупа	- NO_2
Аміни (первинні)	R —NH_2	CH_3 —NH_2, C_6H_5 —NH_2	Аміногрупа	- NH_2
Сульфокислоти	R — SO_3H	CH_3— SO_3H	Сульфогрупа	- SO_3H

3. Номенклатура

В органічній хімії вживають тривіальні назви речовин і назви, складені на основі різних номенклатур: раціональної, женевської (систематичної), міжнародної (IUPAK) та ін. Тривіальні назви виникли в давні часи (мурашина, оцтова, винна, яблучна кислоти).

В основу раціональної номенклатури покладено назви найпростіших сполук. Інші речовини розглядаються як їх похідні, в яких атоми водню заміщені радикалами. Так, за цією номенклатурою всі насичені вуглеводні є похідними метану CH_4, насичені спирти – похідними карбінолу (метилового спирту), наприклад CH_3–CH_2–CH_3 – диметилметан, CH_3 – OH – карбінол, CH_3–CH_2–OH – метилкарбінол. Однак раціональна номенклатура не може охопити назв усіх ізомерів.

У 1957 р. на конференції IUPAK у Парижі було розроблено нову міжнародну номенклатуру “Правила IUPAK”. Ця номенклатура постійно вдосконалюється. В її основу покладено назви насичених вуглеводнів. Клас сполук позначається функціональним закінченням. Наприклад, назви ациклічних

насичених вуглеводнів мають закінчення – *ан* (CH_4 метан, C_3H_8 пропан), ациклічних ненасичених вуглеводнів – *ен* або *ін* (C_3H_6 пропен, C_3H_4 пропін), спиртів – *ол* (C_2H_5OH етанол), альдегідів – *аль* (C_2H_5COH – пропаналь) тощо.

Назви ізомерних сполук утворюються таким чином:

а) вибирають найдовший нерозгалужений вуглецевий ланцюг (головний), що містить найбільше число функціональних груп або кратний зв'язок, характерний для даного гомологічного ряду;

б) вуглеводневі радикали і функціональні групи, які розміщені в бічному ланцюзі, розглядаються як замісники атомів водню головного ланцюга;

в) ланцюг нумерують, починаючи з того кінця, до якого ближче функціональна група або кратний зв'язок головного ланцюга, замісник у бічному ланцюзі;

г) називають насичений вуглеводень, що відповідає головному ланцюгу, і змінюють або додають закінчення залежно від наявності кратного зв'язку або функціональної групи в головному ланцюзі; положення кратного зв'язку і функціональної групи головного ланцюга позначають цифрою після кореня слова – назви;

д) положення замісників у бічному ланцюзі позначають номером вуглецевого атома, біля якого знаходиться замісник.

Номер з назвою замісника ставлять на початку назви речовини. Якщо замісників кілька, цифрами позначають кожний з них і розташовують їх назви у алфавітному порядку (табл. 2).

В органічній хімії вживаються назви речовин, утворені за всіма номенклатурами, однак бажано дотримуватися міжнародної номенклатури.

Таблиця 2.2

Утворення назв ізомерів за міжнародною номенклатурою

Формула	Назва насиченого вуглеводню, що відповідає головному ланцюгу	Нумерація з кінця, до якого ближче розгалуження або кратний зв'язок	Назва з урахуванням наявності та положення кратного зв'язку чи функціональної групи	Назва та позначення положення груп замісників	Повна назва
$CH_3-CH(CH_3)-CH_2-CH_3$	Бутан	$CH_3-\overset{1}{C}H(CH_3)-\overset{2}{C}H_2-\overset{3}{C}H_3$	-	2-метил	2-метилбутан
$CH_3-CH(CH_3)-CH(CH_3)-CH_3$	Бутан	$CH_3-\overset{1}{C}H(CH_3)-\overset{2}{C}H(CH_3)-\overset{3}{C}H_3$	-	2, 3-диметил	2, 3-диметил-бутан
$CH_2=C(CH_3)-CH_2-CH_3$	Бутан	$\overset{1}{C}H_2=C(CH_3)-\overset{2}{C}H_2-\overset{3}{C}H_3$	Бутен-1	2-метил	2-метилбутен-1
$CH_3-C(CH_3)_2-CH_2OH$	Пропан	$\overset{3}{C}H_3-\overset{2}{C}(CH_3)_2-\overset{1}{C}H_2OH$	Пропанол-1	2,2-диме-тил	2,2-диметил-пропанол-1
$HC\equiv C-CH(CH_3)-CH_2-CH(NH_2)-CH_2-CH(Cl)-CH_3$	Октан	$\overset{1}{H}C\equiv\overset{2}{C}-\overset{3}{C}H(CH_3)-\overset{4}{C}H_2-\overset{5}{C}H(NH_2)-\overset{6}{C}H_2-\overset{7}{C}H(Cl)-\overset{8}{C}H_3$	Октин-1	5-аміно-3-метил,-7-хлор	5-аміно-3-метил-7-хлороктин-1

Питання для самоконтролю

1. Сформулюйте основні положення теорії Бутлерова про будову органічних речовин.

2. Сформулюйте основні правила побудови назв ізомерів.

3. Чим відрізняються систематичні та тривіальні назви речовин?

4. До органічних речовин належать:

а) крейда;

б) цукор;

в) оцтова кислота;

г) крохмаль;

д) дигідроген сульфід.

5. Ізомерам властиві такі характеристики:

а) однаковий кількісний і якісний склад;

б) різний кількісний і якісний склад;

в) різна хімічна будова;

г) однакові фізичні та хімічні властивості;

д) різні хімічні та фізичні властивості.

6) замісником у карбоновому ланцюзі може бути:

а) CH_4;

б) C_2H_5-;

в) C_3H_8;

г) C_2H_6;

д) C_3H_7-.

7. Які твердження можуть відповідати сполуці $C_6H_5 – NO_2$:

а) ароматична;

б) аліфатична;

в) ациклічна;

г) нітроалкан;

д) фенілнітрокислота.

2.2. Насичені вуглеводні

План

1. Алкани: означення, гомологічний ряд, номенклатура та фізичні властивості.
2. Добування алканів.
3. Хімічні властивості та застосування алканів.
4. Циклоалкани.

1. Алкани: означення, гомологічний ряд, номенклатура та фізичні властивості

Вуглеводні – найпростіші органічні сполуки. Вони складаються з двох хімічних елементів – вуглецю та водню. Залежно від характеру зв'язків між атомами у вуглеводневому ланцюзі їх поділяють на насичені, ненасичені та ароматичні.

Вуглеводні, в молекулах яких атоми вуглецю зв'язані між собою простим зв'язком, а інші їх валентності, насичені атомами водню, називають насиченими.

Насичені вуглеводні можуть бути ациклічними (аліфатичними) та аліциклічними.

Алкани – це насичені вуглеводні з відкритим ланцюгом. Вони утворюють гомологічний ряд із загальною формулою C_nH_{2n+2}.

Гомологічним рядом називається послідовність подібних за своєю будовою та хімічними властивостями речовин, що відрізняються одна від одної за складом молекул на одну або кілька гомологічних різниць. Гомологічна різниця $-CH_2-$ відповідає одному атому вуглецю та двом атомам водню, які не завжди входять до складу однієї CH_2-групи. Приклад гомологічного ряду: CH_4, C_2H_6, C_3H_8, C_4H_{10}.

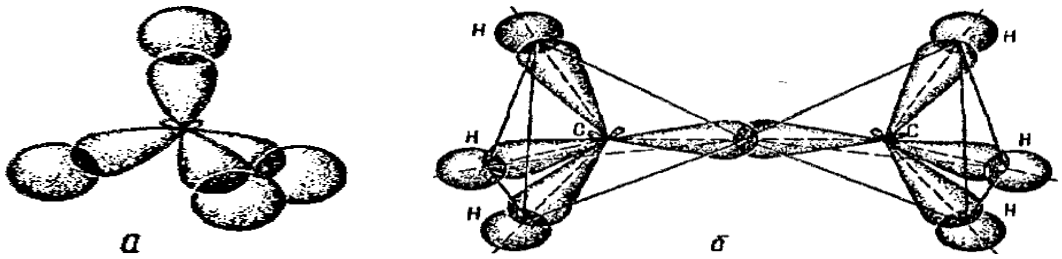
Рис. 2.1. Формула однієї з чотирьох гібридних sp^3 – електронних хмар атома вуглецю

Вживають такі загальні назви насичених ациклічних вуглеводнів: алкани, парафіни, насичені аліфатичні вуглеводні. Наведемо назви окремих сполук:

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

У гомологічному ряду алканів спостерігається структурна ізомерія – ізомерія вуглецевого ланцюга, зумовлена різним порядком сполучення атомів вуглецю. Метан, етан і пропан ізомерів не мають. Бутан існує у вигляді двох ізомерів, пентан – трьох. Зі збільшенням числа атомів вуглецю в молекулі число можливих ізомерів зростає. Гексан існує у вигляді п'яти ізомерів, декан – сімдесяти п'яти.

В молекулах алканів усі атоми зв'язані σ – зв'язками, в утворенні яких беруть участь гібридні sp^3 – орбіталі (рис. 1). Витягнута грушоподібна форма цих орбіталей забезпечує більше перекривання їх з орбіталями атомів, що приєднуються до вуглецю і цим стабілізують молекулу. Гібридні sp^3 – орбіталі, перекриваючись з s – орбіталями атомів водню або sp^3– орбіталями сусідніх атомів вуглецю, утворюють міцну тетраедричну структуру з чотирма σ-зв'язками, напрямленими під кутом $109^0 28'$ один до одного (рис. 2.2).

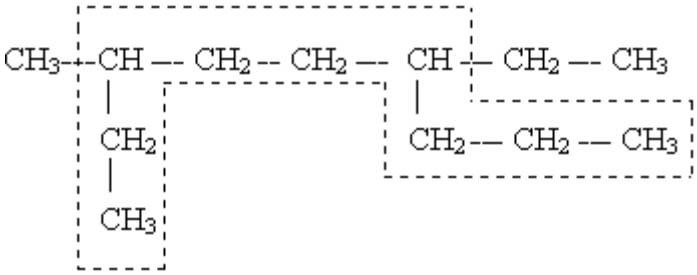


а – в молекулі метану: *б* – в молекулі етану

Рис. 2.2. Утворення зв'язків:

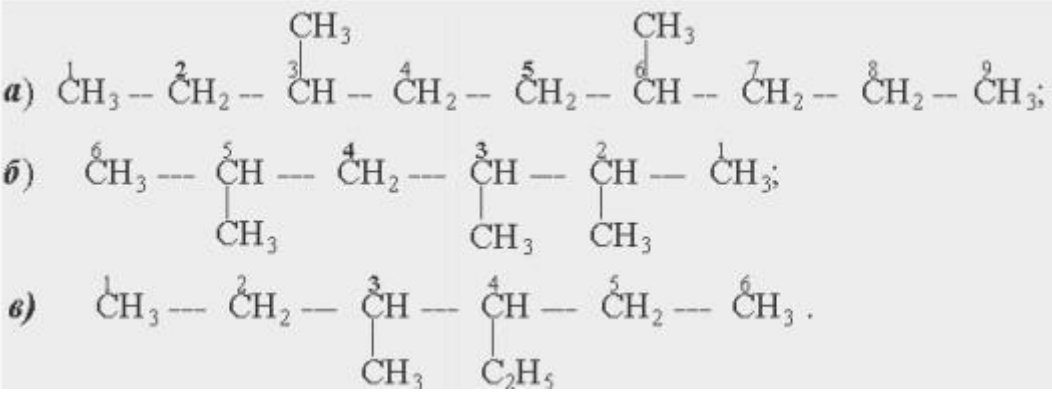
Номенклатура ізомерів алканів. Для того щоб дати розгалуженому вуглеводню назву, згідно з цією номенклатурою, необхідно виконувати такі правила.

Вибирають найдовший ланцюг атомів вуглецю в молекулі, наприклад:



Нумерують атоми вуглецю в головному вуглеводневому ланцюгу, починаючи з того кінця, до якого ближче розміщені розгалуження (пр. ***а***). Якщо замісники розміщені на рівних віддалях від кінця ланцюга, то нумерацію починають з того кінця (пр. ***б***). Якщо розгалуженість головного ланцюга однакова, то нумерацію починають з того кінця, до якого ближче знаходиться радикал, назва якого стоїть раніше в алфавітному порядку (пр. ***в***).

Приклади:



За основу назви розгалуженого вуглеводню беруть назву вуглеводню, що відповідає головному ланцюгу. Наприклад, якщо головний ланцюг містить 4 атоми вуглецю, коренем буде «бутан», 9 атомів вуглецю – корінь “нонан”. Назва розгалуженого вуглеводню будується в такій послідовності: спочатку зазначається цифра, що означає номер атома вуглецю в головному ланцюгу, у якого є розгалуження, потім назва радикала у бічному ланцюгу і назва найголовнішого ланцюга. Якщо вуглеводень містить кілька однакових радикалів, то в його назві перелічуються цифри, що вказують їх положення, а число цих радикалів зазначається числовим префіксом: ди-, три-, тетра-, пента-.

Різні за будовою радикали перелічують в алфавітному порядку. Приклади:

$$\overset{1}{C}H_3 - \overset{2}{C}H(CH_3) - \overset{3}{C}H_2 - \overset{4}{C}H_2 - \overset{5}{C}H_3;$$

2 - Метилпентан

$$\overset{1}{C}H_3 - \overset{2}{C}H(CH_3) - \overset{3}{C}H(CH_3) - \overset{4}{C}H(C_2H_5) - \overset{5}{C}H_2 - \overset{6}{C}H_3$$

2,3- диметил - 4-етилгексан

$$CH_3 - CH(CH_3) - CH$$

2-метил пропан

$$\overset{1}{C}H_3 - \overset{2}{C}H_2 - \overset{3}{C}H_2 - \overset{4}{C}H(CH_3) - \overset{5}{C}H(C_2H_5) - \overset{6}{C}H_2 - \overset{7}{C}H_2 - \overset{8}{C}H_3$$

5-етил-метилоктан

Для багатьох органічних речовин, у тому числі і для деяких алканів, зберігаються тривіальні назви, тобто назви, що склалися історично. Наприклад, 2-метилпропан має тривіальну назву ізобутан.

Вуглеводневі радикали. Якщо від молекули вуглеводню відщепити один або кілька атомів водню, то утвориться *вуглеводневий радикал*. Назви радикалів утворюють від назв відповідних алканів із заміною закінчення **-ан** на **-ил (-іл)**. Приклади вуглеводневих радикалів:

CH_3 --; C_2H_5--; $CH_3 - CH_2 - CH_2$–; $CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2$

Метил Етил *н*- Пропіл *н*-Бутил

$$(CH_3)_2CH---;$$

Ізопропіл

$$(CH_3)_2CH - CH_2 ---;$$

Ізобутил

$$CH_3 - CH_2 - CH(CH_3) ---;$$

втор-Бутил

$$CH_3 - C(CH_3)_2 --;$$

трет-Бутил

$$(CH_3)_2CH - CH_2 - CH_2 --;$$

Ізопентил

$$CH_3 - C(CH_3)_2 - CH_2 --.$$

Неопентил

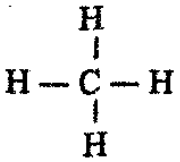
Як загальна назва вуглеводневих радикалів, прийнятий термін «алкіл», їх позначають буквою R.

Фізичні властивості. Температури плавлення та кипіння вуглеводнів підвищуються зі збільшенням числа атомів вуглецю в молекулі. Це явище можна пояснити так. Сили міжмолекулярного притягання неполярних молекул вуглеводнів слабкі. З подовженням вуглецевого ланцюга вони збільшуються. Поряд з цим ізомери з більш розгалуженим ланцюгом мають менші температури плавлення та кипіння.

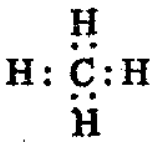
За звичайних умов метан, етан, пропан, ізомерні бутан і неопентан – безбарвні гази. Нормальні алкани, починаючи з вуглеводню $C_{17}H_{36}$, за звичайних умов є твердими речовинами.

Усі алкани малорозчинні у воді.

Усі алкани легші за воду і як неполярні сполуки не розчиняються в ній. Алкани хімічно інертні, оскільки всі валентності в їх молекулах насичені. Хімічні властивості розглянемо на прикладі метану CH_4.



Молекулярна формула метану CH_4, структурна електронна:



Метан – найпростіший представник алканів. Він не має ізомерів. Будова його молекули наведена раніше.

Метан є головною складовою частиною природного газу (90 – 98 %). Багато його міститься в газах, які виділяються під час добування та переробки нафти, сухої перегонки деревини, торфу та кам’яного вугілля.

Метан часто називають болотним, або рудниковим газом, оскільки він утворюється в болотах під час гниття рослинних решток без доступу повітря, а також у процесі повільного розкладу кам’яного вугілля під землею.

Метан – це газ без запаху та кольору, легший за повітря, малорозчинний у воді.

2. Добування алканів

Метан у промисловості добувають такими способами:

– в результаті реакції водню та графіту за температури 500°С та наявності каталізатора (нікелю):

$C+2H_2 \rightarrow CH_4\uparrow$.

– внаслідок взаємодії водню та оксиду вуглецю (II), які входять до складу водяного газу:

$CO + 3H_2 \xrightarrow{t} CH_4\uparrow + H_2O$.

Останнім способом можна добути також інші алкани.

У лабораторних умовах метан добувають таким чином:

– взаємодією карбіду алюмінію з водою:

$AI_4C_3 + H_2O \rightarrow AI\ (OH)_3\downarrow + CH_4\uparrow$.

– нагріванням суміші ацетату натрію з гідроксидом натрію:

$CH_3COONa + NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + CH_4\uparrow$.

Інші алкани можна добути при дії металічного натрію на галагенопохідні вуглеводнів, наприклад:

$2C_2H_5CI + 2Na \rightarrow C_4H_{10}\uparrow + 2NaCI$.

Реакції такого типу називаються *реакцією В'юрца.*

3. Хімічні властивості та застосування алканів

Метан, як і всі алкани, хімічно малоактивний – він не вступає в реакції приєднання, не взаємодіє з розчинами перманганату калію та лугів, бромною водою та холодною концентрованою сірчаною кислотою. Реакції окислення метану відбуваються лише за високої температури.

Горіння. Метан горить блідим синюватим полум'ям:

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2\uparrow + 2H_2O\uparrow + 880$ кДЖ.

У результаті реакції виділяється велика кількість тепла, тому метан застосовують як горючий газ. Суміші метану з киснем в об'ємному співвідношенні 1:2 або з повітрям в об'ємному співвідношенні 1:10 є вибухонебезпечними.

Розклад. Під час сильного нагрівання (1000 °С) метан розкладається на вуглець і водень:

$CH_4 \xrightarrow{t} C + 2H_2\uparrow$.

Реакції заміщення

Метан вступає в реакції заміщення з галогенами, розведеною азотною та концентрованою сірчаною кислотами під час нагрівання. Галогенування відбувається поступово на світлі (*hv*).

I стадія:

$CH_4 + CI_2 \rightarrow HCI\uparrow + CH_3CI$ (хлорметан/хлористий метил).

II стадія:

$CH_3CI + CI_2 \rightarrow HCI\uparrow + CH_2CI_2$ (дихлорметан/хлористий метилен).

III стадія:

$CH_2CI_2 + CI_2 \rightarrow HCI\uparrow + CHCI_3$ (трихлорметан/хлороформ).

IV стадія:

$CHCI_3 + CI_2 \rightarrow HCI\uparrow + CCI_4$ (тетрахлорметан/чотирихлористий вуглець).

Під дією ультрафіолетового опромінення суміші метану з хлором відбувається вибух за схемою:

$CH_4 + 2CI_2 \rightarrow C + 4HCI\uparrow$.

Крекінг. Розщеплення молекул органічних сполук з розривом зв'язків вуглець – вуглець під дією високих температур називається крекінгом. Під час крекінгу алканів утворюються алкани з меншим числом атомів вуглецю і ненасичені сполуки, наприклад:

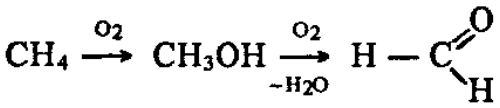
$C_4H_{10} \xrightarrow{t} CH_4\uparrow + C_3H_6\uparrow$

Або $C_4H_{10} \xrightarrow{t} C_2H_4\uparrow + C_2H_6\uparrow$.

Метан є сировиною для виробництва хімічних продуктів. Так, неповним окисленням метану при 500 °С добувають ацетилен:

$4CH_4 + 2O_2 \rightarrow C_2H_2\uparrow + H_2O + CO_2\uparrow + CO\uparrow + 6H_2\uparrow$.

З метану одержують також метиловий спирт і формальдегід:



Насичені вуглеводні широко використовуються в органічному синтезі. З них добувають багато органічних речовин: ненасичені вуглеводні, хлорпохідні, органічні кислоти.

Багато вуглеводнів входить до складу різних видів палива: горючого газу, бензину, гасу.

З вищих алканів виготовляють такі речовини, як парафін і вазелін, мастила, електроізолятори. Вищі алкани є сировиною для добування синтетичних мийних засобів

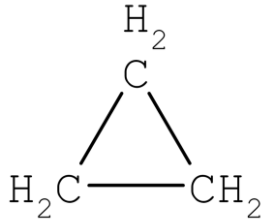
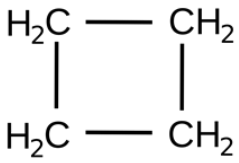
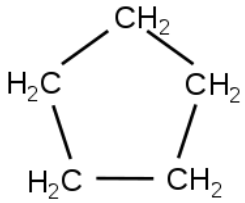
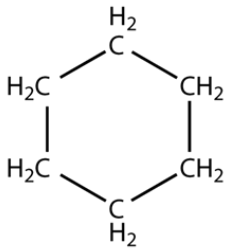
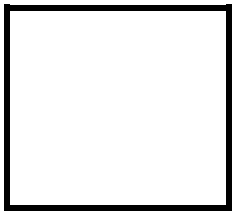
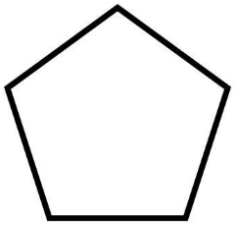
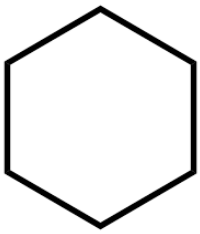
4. Циклоалкани

Циклоалкани – насичені вуглеводні циклічної будови.

Циклоалкани мають декілька загальних назв. Подібно до алканів їх називають *циклопарафінами.* Ще їх називають *поліметилени*, оскільки загальна формула гомологічного ряду циклоалканів C_nH_{2n} або $(CH_2)_n$. Також їх називають *нафтени:* перші відомі представники цього класу сполук – циклопентан, циклогексан – були виділені із нафти.

Номенклатура. Згідно із замісниковою номенклатурою ІЮПАК назви циклоалканів утворюють від назви відповідного насиченого вуглеводню і додавання до неї префікса *"цикло"*. Так само як алкани, циклоалкани утворюють гомологічний ряд: циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан тощо. Цікаво, що до 1883 р. в органічній хімії навіть панувала думка, що існують лише циклічні сполуки із п'яти та шести атомів карбону.

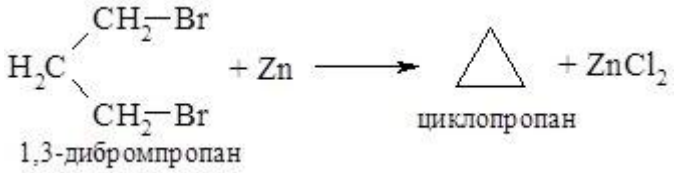
Для зображення циклоалканів поряд з традиційними формулами широко використовують спрощений спосіб написання їх формул, за яким карбоновий скелет молекули зображують у вигляді відповідних правильних багатокутників:

Циклопропан C_3H_6	Циклобутан C_4H_8	Циклопентан C_5H_{10}	Циклогексан C_6H_{10}
			
			

Способи добування

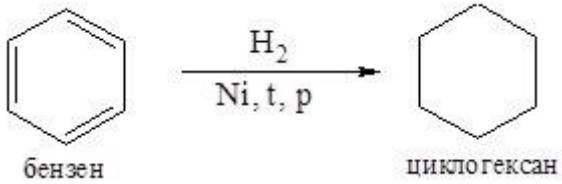
1. Циклізація дигалогенопохідних вуглеводнів.

Цей метод здебільшого використовують для синтезу три- та чотиричленних циклів. Для цього на відповідні дигалогенопохідні вуглеводнів діють цинковим пилом:



Цю реакцію можна розглядати як внутрішньомолекулярний варіант реакції Вюрца.

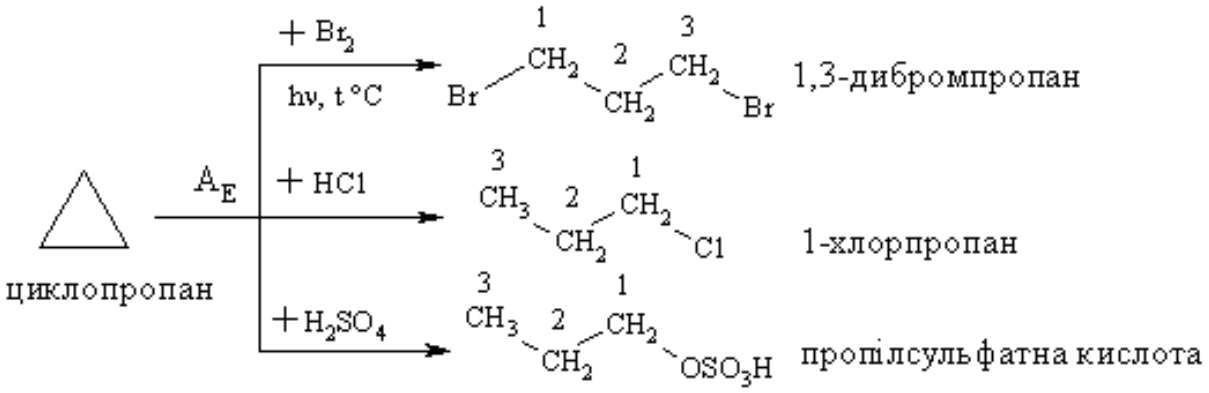
2. Синтез циклогексану. Циклогексан добувають гідруванням бензену над нікелем ренея при підвищеній температурі та тиску, а також із гексану при високій температурі над каталізатором (Pt).



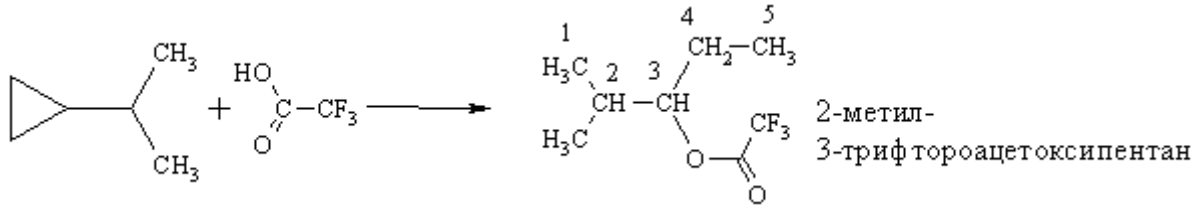
Найпростіші циклоалкани – циклопропан та циклобутани за звичайних умов – газоподібні речовини; циклоалкани з розміром циклу C_5 – C_{11} – рідини, а вищі гомологи – тверді речовини.

Хімічні властивості

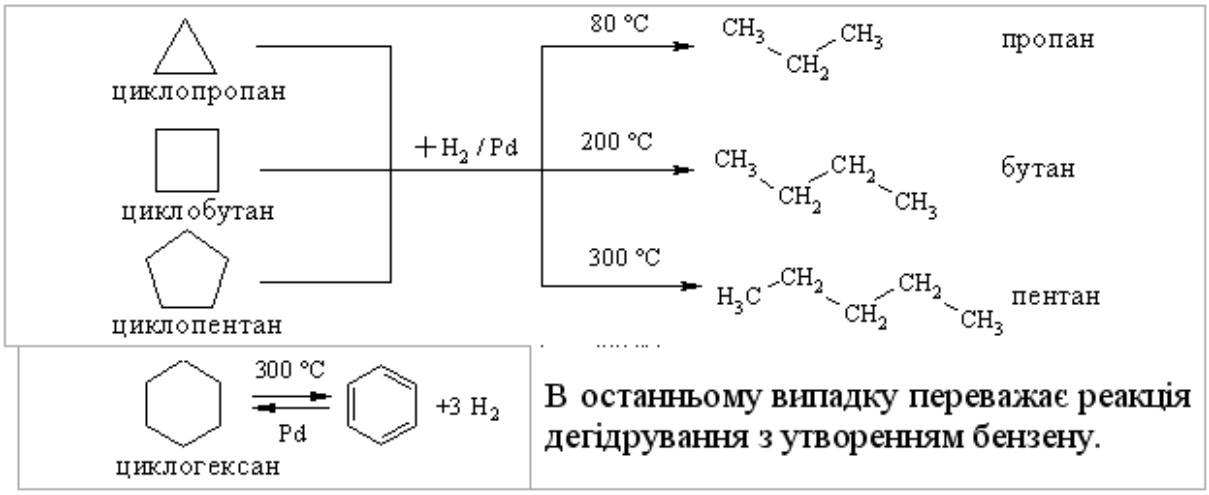
Реакції приєднання при розриві С – С зв'язку:



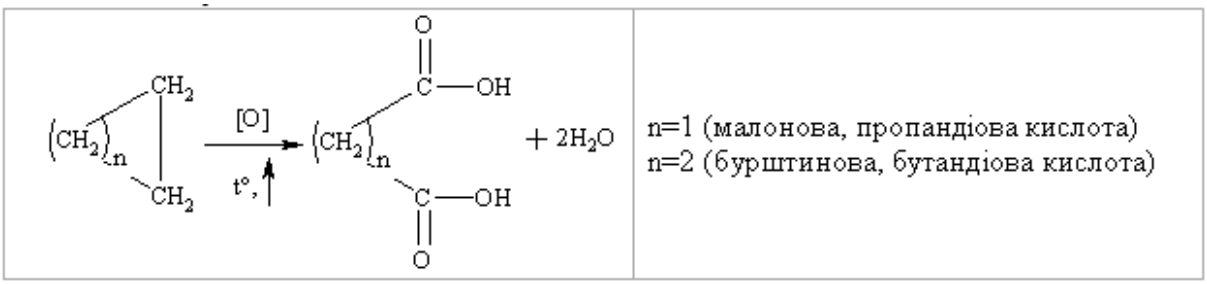
За механізмом наведені перетворення є реакціями електрофільного приєднання (АЕ). При наявності у циклі замісників приєднання галогеноводнів та оксигеновмісних кислот відбувається за правилом Марковникова:



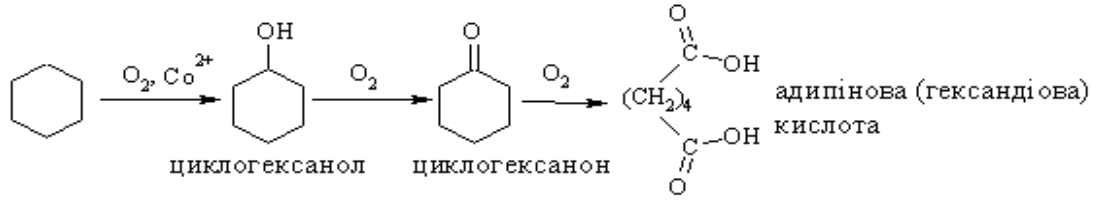
Реакція гідрування (гідрогеноліз). Наведені реакції відбуваються як у звичайних умовах, так і при підвищенні температури, що вказує на зростання відносної стійкості циклічних сполук:



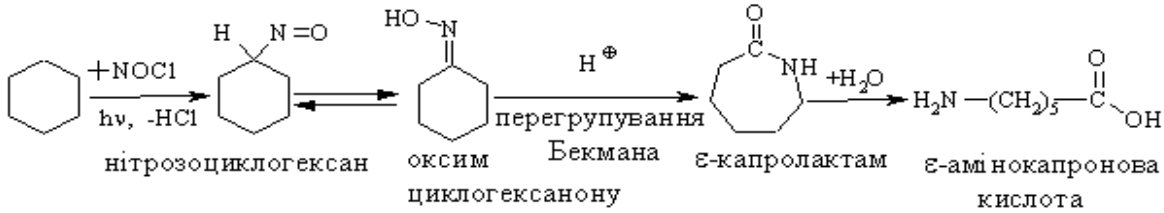
Реакції окиснення. Окиснення, як і у випадку парафінів, проходить у „жорстких” умовах з утворенням циклічних кетонів, спиртів, а також дикарбонових кислот при розриві циклу та збереженні загальної кількості атомів карбону у вуглеводневому ланцюзі:



Промислове значення має добування адипінової кислоти окисненням циклогексану в присутності каталізатора (нафтенату кобальта або мангана):

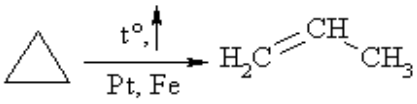


а також добування ε-амінокапронової кислоти:

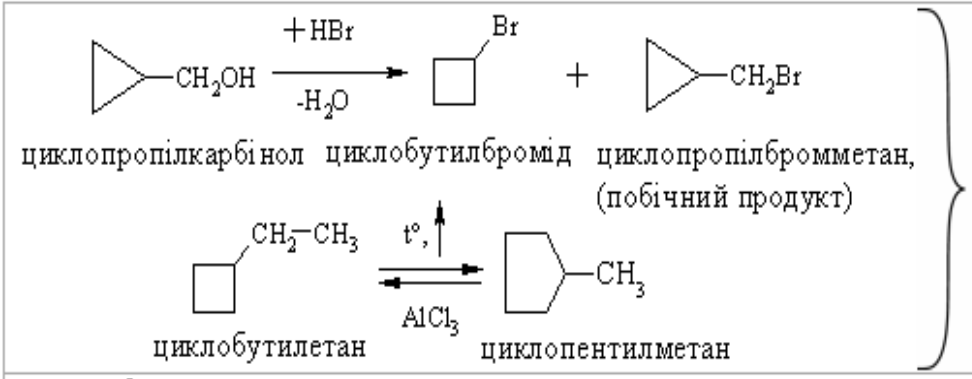
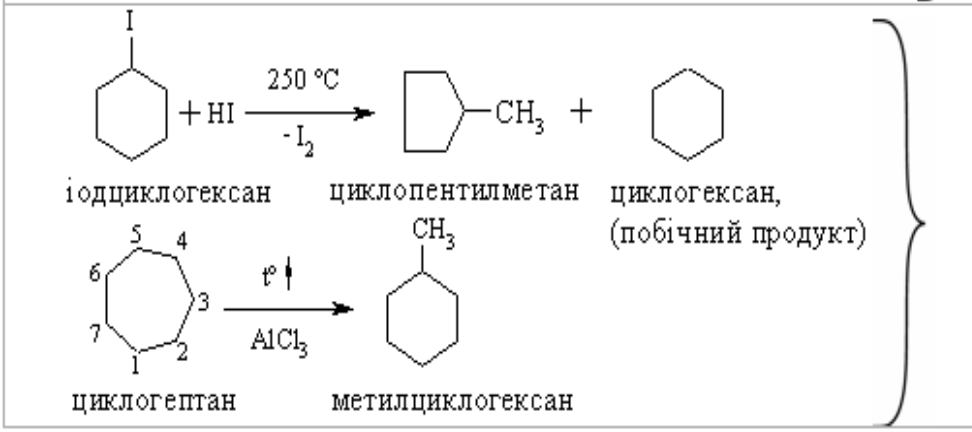


Ізомеризація циклів.

Циклопропан ізомеризується при нагріванні із розкриттям циклу:



Інші циклоалкани можуть ізомеризуватися з розширенням або звужуванням циклу: якщо функціональна група розміщена у боковому ланцюзі, цикл розширюється, а якщо вона безпосередньо зв'язана із ланцюгом – звужується:

	**реакції із розширенням циклу**
	**реакції із звуженням циклу**

Питання для самоконтролю

1. Які органічні речовини називаються алканами?

2. Напишіть усі можливі ізомери гексану та назвіть їх за систематичною номенклатурою. Зазначте первинні, вторинні, третинні та четвертинні атом карбону.

3. Знайти об'єм водню, що виділився в результаті горіння алкану $C_{18}H_{38}$ масою 256 г.

4. Виконати перетворення за схемою: алюміній карбід→-метан →хлорометан → етан→бромоетан→декан→гексан→-циклогексан.

5. Знайти масові частки елементів у нонані.

6. Чи є ізомерами гексан і 2–метилпентан?

7. При взаємодії натрій етаноату з натрій гідроксидом утвориться:

а) етан; б) метан; в) сажа; г) декан.

8. Напишіть 5 варіантів крекінгу декану та назвіть усі утворені речовини.

2.3. Етиленові вуглеводні. Алкени

План

1. Означення, гомологічний ряд, будова, номенклатура, фізичні властивості.
2. Методи добування алкенів.
3. Хімічні властивості алкенів.
4. Дієнові вуглеводні. Алкадієни.

1. Означення, гомологічний ряд, будова, номенклатура, фізичні властивості

Вуглеводні, в молекулах яких атоми вуглецю зв'язані між собою кратними (подвійними або потрійними) зв'язками, називають ненасиченими.

Найважливішими ненасиченими вуглеводнями є етиленові (містять один подвійний зв'язок), дієнові (два подвійних зв'язки), ацетиленові (один потрійний зв'язок).

Етиленові вуглеводні – це ненасичені аліфатичні вуглеводні з одним подвійним зв'язком. Вони утворюють гомологічний ряд із загальною формулою C_nH_{2n}.

Вживаються такі загальні назви етиленових вуглеводнів: алкени, олефіни. Назви окремих алкенів утворюють з назви відповідного алкану заміною суфікса -ан на -ен.

Нумерацію атомів вуглецю слід починати з кінця, до якого ближче подвійний зв'язок (табл. 2.3).

В алкенів спостерігається структурна, міжгрупова та просторова (стерео) ізомерія. Структурна ізомерія обумовлена розгалуженням вуглецевого скелета (бутен – 1 і 2 – метилпропен) і різним положенням подвійного зв'язку (бутен – 1, бутен – 2). Міжгрупова ізомерія спостерігається з циклопарафінами (циклогексан і гексен). Просторова – геометрична цис– і трансізомерія спричинена неоднаковим просторовим положенням різних замісників щодо подвійного зв'язку (цис– і транс-бутен-2). Бутен – 1 і 2 – метил – пропен – 1 стереоізомерів не мають.

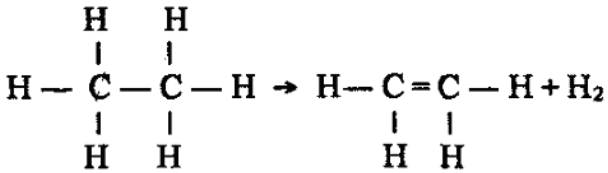
Таблиця 2.3

Алкени

Назва		Формула	
тривіальна	міжнародна	емпірична	структурна
Етилен	Етен	C_2H_4	$CH_2{=}CH_2$
Пропілен	Пропен	C_3H_6	$CH_2{=}CH{–}CH_3$
Бутилен	Бутен-1	C_4H_8	$CH_2{=}CH{–}CH_2{–}CH_3$
Амілен	Пентен-1	C_5H_{10}	$CH_2{=}CH{–}CH_2{–}CH_2{–}CH_3$
Гексилен	Гексен-1	C_6H_{12}	$CH_2{=}CH{–}(CH_2)_3{–}CH_3$
Гептилен	Гептен-1	C_7H_{14}	$CH_2{=}CH{–}(CH_2)_4{–}CH_3$
Октилен	Октен-1	C_8H_{16}	$CH_2{=}CH{–}(CH_2)_5{–}CH_3$
Нонилен	Нонен-1	C_9H_{18}	$CH_2{=}CH{–}(CH_2)_6{–}CH_3$
Децилен	Децен-1	$C_{10}H_{20}$	$CH_2{=}CH{–}(CH_2)_7{-}CH_3$

Під час сильного нагрівання від насичених вуглеводнів (алканів) відщеплюються атоми водню і утворюються ненасичені вуглеводні (алкени):

$$C_2H_6 \xrightarrow{t} C_2H_4\uparrow + H_2\uparrow$$

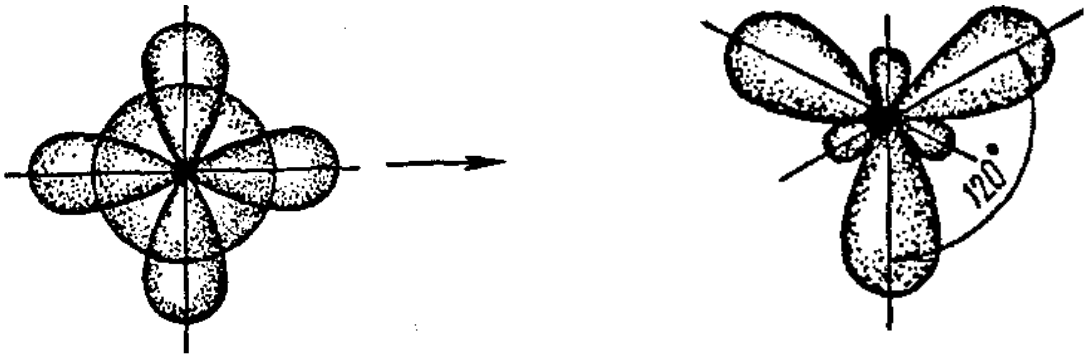


Між атомами вуглецю в етилені утворюється π-зв’язок за рахунок p-електронів двох вуглецевих атомів, від яких відщепилися атоми водню. Таким чином, атоми вуглецю в молекулі етилену зв’язані подвійним зв’язком, який складається з одного σ-зв’язку і одного π-зв’язку.

Зазначена зміна кутів між зв’язками відбувається внаслідок sp^2-гібридизації. На відміну від етану в етені гібридизуються s-орбіталь і дві p-орбіталі (p_x і p_y) кожного атома вуглецю. Третя p_z-орбіталь утворює π-зв’язок, має в площині σ-зв’язків мінімальну електронну густину і в гібридизації участі не бере. У результаті sp^2-гібридизації в етені кожен атом вуглецю утворює по три гібридні sp^2-орбіталі, які знаходяться в одній площині під кутом 120^0 (рис. 2.3). Ці гібридні sp^2-орбіталі кожного атома вуглецю беруть участь в утворенні одного σ-зв’язку між атомами вуглецю та двох σ-зв’язків з s-орбіталями атомів водню. Тому всі

шість атомів молекули етену з їх σ-зв'язками розташовані в одній площині, а π-зв'язок – у площині, перпендикулярній до неї, π-зв'язок стабілізує молекулу етилену.

Вільне обертання атомів вуглецю, зв'язаних між собою подвійним зв'язком, неможливе, оскільки має супроводжуватися розривом π-зв'язку, тобто витратою енергії. Тому в молекулах з подвійним зв'язком, наприклад у бутені, спостерігається стереоізомерія.

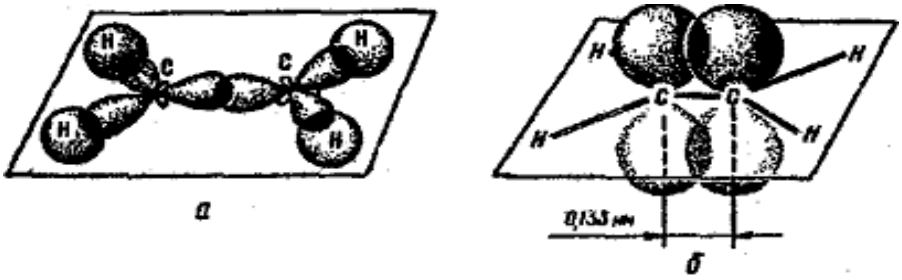


а) *б*)

а) (s + p + p) – орбіталі; б) три sp^2 – орбіталі

Рис. 2.3. sp^2 – Гібридизація:

Таким чином, молекула етилену містить усього шість зв'язків: п'ять σ-зв'язків (один sp^2 – sp^2 між атомами вуглецю, чотири sp^2 – s між атомами вуглецю та водню) і один π-зв'язок p – p між атомами вуглецю (рис. 2.4).



а) утворення σ-зв'язків; *б*) утворення π-зв'язку

Рис. 2.4. Електронна будова молекул етену:

Нижчі алкени – гази, алкени від C_5 до C_{14} – рідини, вищі алкени – тверді речовини. Усі алкени практично нерозчинні у воді, частково розчинні у спиртах.

2. Методи добування алкенів

Алкени в природі зустрічаються рідко. Нижчі алкени в невеликих кількостях можуть входити до складу нафтового газу, вищі – до складу деяких нафт. Найважливішим промисловим постачальником алкенів є нафтопереробна промисловість. Великі кількості алкенів утворюються при крекінгу і піролізі нафти.

Піроліз – найефективніший сучасний промисловий спосіб добування нижчих алкенів. Структура продуктів і їхні виходи залежать від використовуваної сировини й умов процесу. Гази, що виходять у кількості до 25 % від сировини, багаті нижчими газоподібними алкенами C_2– C_4. Крекінг-бензини містять багато рідких алкенів.

$C_6H_{14} \rightarrow C_3H_6\uparrow + C_3H_8\uparrow$.
гексан пропен пропан

Іншим важливим промисловим способом одержання алкенів є дегідрування алканів. Каталізатором слугує оксид хрому (III). Процес ведуть при 450–460 °С:

$CH_3–CH_2 – CH_3 \rightarrow CH_3–CH = CH_2\uparrow + H_2\uparrow$.

Лабораторні способи одержання алкенів здебільшого є реакціями відщеплення. Найважливіший з цих способів – *дегідратація спиртів*. У присутності концентрованої сульфатної кислоти як водовіднімаючого агента при нагріванні спиртів йде відщеплення води. Так, з етилового спирту виходить етилен:

$CH_3–CH_2–OH \rightarrow CH_2 = CH_2\uparrow + H_2O$.

При дегідратації спиртів водень переважно відщеплюється за правилом А. М.Зайцева (1875 р.) – від того із сусідніх атомів Карбону, що бідніший воднем.

При нагріванні алкилгалогенідів з концентрованими спиртовими розчинами лугів відбувається відщеплення галогеноводня – *дегідрогалогенування* (також за правилом Зайцева). Легше всього реакція йде з третинними галогенопохідними, важче – з первинними.

$CH_3–CH_2–I \rightarrow CH_2 = CH_2\uparrow + HI\uparrow$.

При взаємодії дигалогенпохідних алканів з металами утворюються алкени та галогеніди металів.

$I\text{-}CH_2–CH_2–I + Zn \rightarrow CH_2 = CH_2\uparrow + ZnI_2$.

3. Хімічні властивості алкенів

Алкени хімічно активніші за алкани. Це пояснюється меншою міцністю π-зв'язку внаслідок перекривання електронних пар поза площиною молекули. У хімічну реакцію, в першу чергу, вступають атоми вуглецю, які зв'язані подвійним зв'язком. Тому для алкенів характерні реакції приєднання, що відбуваються за іонним механізмом.

Реакції приєднання. Галогенування:

$CH_2 = CH_2 + CI_2 \rightarrow CH_2CI–CH_2CI$ (дихлоретан).

$CH_3– CH = CH_2 + Br_2 \rightarrow {}^3CH_3–{}^2CHBr –{}^1CH_2 Br$ (1,2-дибромпропан).

У результаті реакції бромна вода знебарвлюється. Цю реакцію використовують для якісного визначення алкенів.

Гідрування (гідрогенізація):

$CH_2 = CH_2 + H_2 \rightarrow CH_3–CH_3\uparrow$ (етан).

Реакція відбувається за наявності каталізаторів – платини, паладію, нікелю та інших металів.

Приєднання галогеноводнів (гідрогалогенування):

$CH_3– CH = CH_2 + HBr \rightarrow {}^3CH_3–{}^2CHBr –{}^1CH_3$ (2-дибромпропан).

Гідратація:

$CH_2 = CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3–CH_2OH$

етен етанол

$CH_3– CH = CH_2 + H_2O \rightarrow {}^3CH_3–{}^2CHOH –{}^1CH_3$

пропен пропан-2-ол

Алкени легко окислюються. Водний розчин перманганату калію $KMnO_4$ окислює етилен до етиленгліколю:

$3CH_2 = CH_2 + 2KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3CH_2OH– CH_2OH + 2MnO_2+2KOH$.

етиленгліколь

Цю реакцію, як і реакцію з бромною водою, використовують для якісного визначення алкенів.

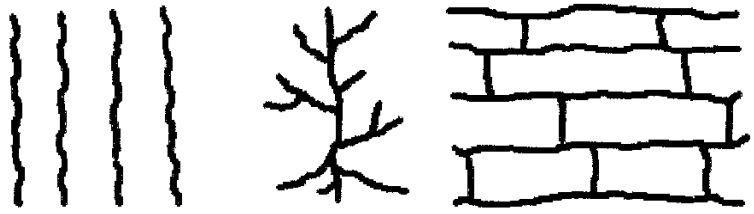
У кисні та на повітрі алкени горять світлим полум'ям:

$CH_2 = CH_2 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2\uparrow + 2H_2O$.

Полімерами називаються речовини, молекули яких (макромолекули) складаються з великої кількості груп атомів (структурних ланок), з'єднаних між собою хімічними зв'язками. До полімерів належать поліетилен і полібутилен. Низькомолекулярні сполуки, молекули яких взаємодіють між собою або з молекулами інших сполук з утворенням полімерів, є мономерами. Так, етилен і бутилен – мономери.

Полімеризація відбувається за різних умов – за звичайної чи підвищеної температури, великого тиску, під дією ультрафіолетового або радіоактивного опромінення, за наявності каталізаторів.

Полімери легкі, стійкі до впливу води, кислот, лугів, механічних пошкоджень, не проводять електричний струм (діелектрики), водо- та газотривкі, термопластичні. Термопластичність – властивість тіл змінювати форму в нагрітому стані під дією зовнішніх сил і зберігати їх форму у разі охолодження. Ці властивості пояснюються їх будовою та сильною міжмолекулярною взаємодією. За своєю геометричною формою полімери бувають лінійні, розгалужені та просторові (рис. 2.5).



а *б* *в*

Рис. 2.5. Геометрична форма макромолекул полімерів:
а) лінійна; *б*) розгалужена; *в*) просторова.

Полімери широко використовуються в науці та техніці. З поліетилену та поліпропілену виготовляють ізоляційні оболонки електричних дротів, кабелів, пакувальний матеріал, тару (пляшки, мішки), пробки, посуд, деталі машин, труби, лабораторний посуд, іграшки. З поліпропіленового волокна роблять тканини (подібні до вовни, шовку, льону, бавовни), сітки, канати тощо.

4. Дієнові вуглеводні. Алкадієни

Дієнові вуглеводні – сполуки з двома подвійними зв'язками. Вони утворюють гомологічний ряд вуглеводнів, склад яких описується загальною формулою C_nH_{2n}, де n>4.

Вживається ще така загальна назва дієнових вуглеводнів: алкадієни. Назви окремих речовин утворюються додаванням до назви алканів закінчення -дієн.

Для алкадієнів характерна структурна ізомерія (обумовлена положенням подвійних зв'язків або розгалуженням ланцюга вуглецевих атомів) і стереоізомерія. Ізомерія бута-1,2-дієну, бута-1,3-дієну, пента-1,2-дієну, пента-1,3-дієну і пента-1,4-дієну спричинена зміною положення подвійних зв'язків, а 2-метилбута-1,3-дієну – розгалуженням вуглецевого ланцюга.

Взаємне розміщення подвійних зв'язків може бути різним. Велике практичне значення мають алкадієни, в молекулах яких подвійні зв'язки розділені простим зв'язком (вуглеводні зі спряженою системою подвійних зв'язків). Найважливішими з них є дивініл та ізопрен.

Дивініл – безбарвний газ, кипить за температури – 5°С. Ізопрен – безбарвна рідина, температура кипіння 34°С.

Реакція приєднання. Алкадієни, як і алкени, вступають у реакції приєднання з галогенами (знебарвлюють бромну воду) і галогеноводнями. Але реакції приєднання у вуглеводнів зі спряженими подвійними зв'язками мають свої особливості.

Залежно від умов можуть утворюватися різні продукти:

за низьких температур – 3,4-дибромбут-1-ен:

$CH_2= CH–CH = CH_2 + Br_2 \rightarrow Br–{}^4CH_2–{}^3CHBr –{}^2CH ={}^1CH_2$;

за високих – 1,4-дибромбутен-2:

$CH_2= CH–CH = CH_2 + Br_2 \rightarrow Br–{}^4CH_2–{}^3CH ={}^2CH –{}^1CH_2 Br$.

За високих температур у молекулі алкадієну одночасно розриваються два подвійних зв'язки і приєднуються до першого і четвертого атомів вуглецю, а між другим і третім утворюється подвійний зв'язок.

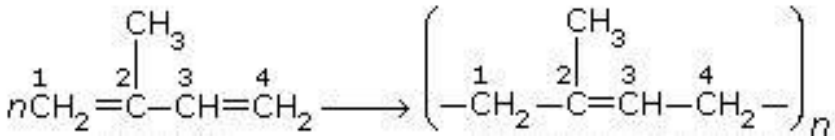
Таким чином, у результаті реакції приєднання в молекулі вуглеводню переміщується подвійний зв'язок.

У разі надлишку брому відбувається повне насичення вуглеводню:

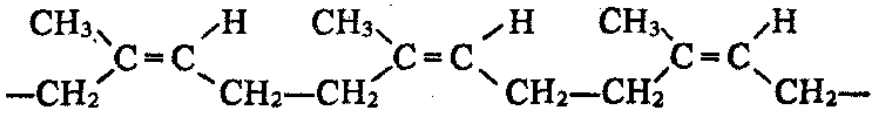
$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2 + 2Br_2 \rightarrow Br{-}{}^{4}CH_2{-}{}^{3}CHBr{-}{}^{2}CHBr{-}{}^{1}CH_2Br.$

1, 2, 3, 4 – тетрабромбутан

Натуральний каучук. Натуральний каучук – високоеластичний матеріал рослинного доходження. Його добувають з латексу – молочного соку деяких тропічних рослин, наприклад гевеї. Батьківщиною гевеї є Бразилія. Латекс є водним колоїдним розчином каучуку. Під час нагрівання або дії кислоти він коагулює. Каучук, який утворюється, відокремлюють від рідини та сушать. Розчиняється каучук у бензині, бензолі та сірковуглеці. Найважливіші властивості каучуку – еластичність і водо- та газонепроникність. Натуральний каучук є природним полімером ізопрену. Це високомолекулярний ненасичений вуглеводень, склад якого описується формулою $(C_5H_8)_n$, де n дорівнює в середньому 2500. Молекулярна маса природного каучуку становить приблизно 150000–500000. Під час утворення молекул каучуку ізопрен полімеризується в довгі ланцюги такої будови:



Макромолекула каучуку має лінійну структуру, як і поліетилен, однак характеризується набагато більшою еластичністю. Ця властивість каучуку пояснюється так. Молекули натурального каучуку мають стереорегулярну будову – метиленові групи $-CH_2-$ знаходяться в цис–положенні, тобто розташовані з одного боку від подвійного зв'язку:



цис-Форма

Стереорегулярна будова полімерів – це закономірне чергування в їх макромолекулах ланок однакової або різної конфігурації.

Молекули каучуку не витягнуті в лінію, а сильно вигнуті, ніби згорнуті в клубки. Під час розтягування вони розпрямляються

і шматок каучуку стає довшим. Якщо навантаження зняти, внаслідок внутрішнього теплового руху ланок молекули повертаються до попереднього стану – розміри каучуку зменшуються.

Синтетичні каучуки. Природних ресурсів каучуку недостатньо для задоволення швидко зростаючих потреб промисловості. Тому виникла необхідність його штучного добування.

Колишній Радянський Союз – перша країна світу, в якій було розпочато виробництво синтетичного каучуку. У 1932 р. вчений С. Лебедєв (1874–1934) запропонував метод добування бутадієнового каучуку полімеризацією бутадієну ($CH_2 = CH – CH = CH_2$) за наявності каталізатора – металічного натрію (T = 60°C, p = 608–709 кПа). Структурна ланка макромолекули полімеру бутадієнового каучуку має таку формулу:

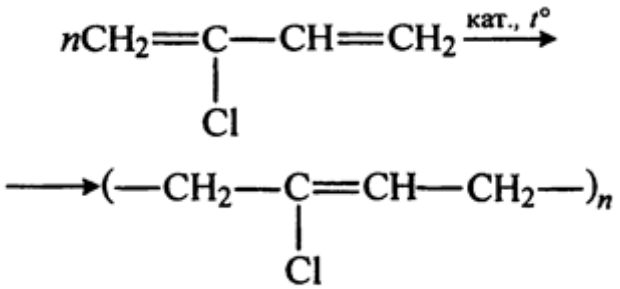
$$nCH_2 = CH–CH = CH_2 \rightarrow [–CH_2–CH=CH –CH_2–]_n.$$

Такий каучук називають натрійбутадієновим. З нього виготовляють шини, взуття, ізоляційні матеріали.

Оскільки цей каучук не має стереорегулярної будови, він не такий еластичний і міцний, як натуральний.

Зараз розроблено метод добування ізопренового каучуку стереорегулярної будови, який за своїми властивостями практично не відрізняється від натурального. Його використовують для виготовлення шин.

Хлоропреновий каучук добувають полімеризацією хлоропрену:

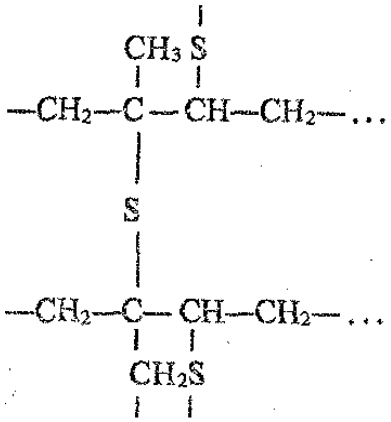


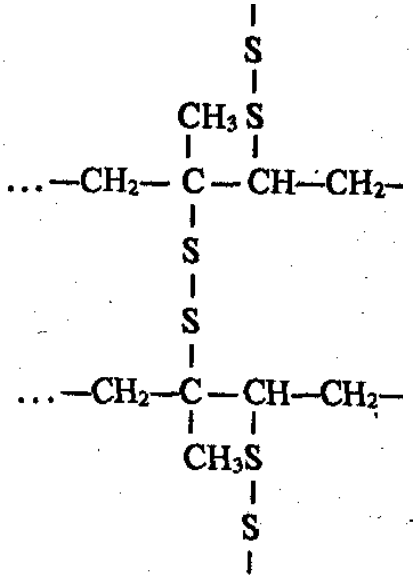
Він стійкий до дії світла, масел і розчинників, тому його використовують для виготовлення деталей машин і приладів.

Промисловість виробляє також інші каучуки (бутадієнстирольний, бутилкаучук), які за деякими властивостями кращі, ніж натуральний.

Каучуки внаслідок нагрівання розм'якшуються, стають липкими, а внаслідок охолодження – крихкими і жорсткими. Ці недоліки усувають вулканізацією. Вулканізацією називають процес перетворення каучуку на гуму під час його нагрівання з сіркою. Сірка приєднується до полімера в місцях розриву подвійних зв'язків, «зшиваючи» молекули каучуку:

Гума. Гума – наповнений полімер, що має просторову будову. Гума більш еластична та стійка до зміни температури і дії розчинників (нерозчинна в бензині), ніж невулканізований каучук. Це пояснюється тим, що в гумі між лінійними макромолекулами, крім міжмолекулярних сил, існують також сили хімічних зв'язків.





Каучук має таке ж велике народногосподарське значення, як нафта, сталь, кам'яне вугілля. Багато його використовується в автомобільній, авіаційній, електротехнічній промисловості, медицині.

Питання для самоконтролю

1. Які речовини називаються алкенами?

2. Напишіть усі можливі ізомери вуглеводню C_7H_{14} та назвіть їх.

3. Добудьте бут-1-ен різними способами.

4. Сформулюйте правило Марковникова і напишіть рівняння реакції в його підтвердження.

5. Як змінюються фізичні властивості алкенів зі збільшенням числа атомів карбону?

6. Назвіть кількість σ-зв’язків та π-зв’язків у молекулі гептадієну-1,5.

7. Виконати перетворення:

$C_2H_5OH \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 \rightarrow C_2H_5F \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_4I_2 \rightarrow C_2H_3I \rightarrow C_2H_5I \rightarrow C_{10}H_{22} \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_4Cl_2 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_5OH$.

8. Знайти масу брому, яка необхідна для бромування 35 г гептану.

9. Методи добування каучуку.

10. Якісною реакцією на алкени є:

а) горіння;

б) гідрування;

в) гідратація;

г) бромування.

2.4. Ацетиленові вуглеводні. Алкіни

План

1. Означення, будова, номенклатура, фізичні властивості.
2. Методи добування алкінів.
3. Хімічні властивості алкінів.

1. Означення, будова, номенклатура, фізичні властивості

Ацетиленові вуглеводні – це ненасичені аліфатичні вуглеводні, що мають один потрійний зв'язок. Вони утворюють гомологічний ряд із загальною формулою C_nH_{2n-2} де $n \geq 2$.

Вживають таку назву ацетиленових вуглеводнів: алкіни. Назви окремих речовин утворюють з назв алканів заміною суфікса -ан на -ин чи -ін.

В алкінів (починаючи з бутину) спостерігається структурна ізомерія, обумовлена розгалуженням вуглецевого ланцюга або положенням потрійного зв'язку в ньому. Наприклад, пентин утворює такі ізомери:

пент-1-ин, $HC{\equiv}C–CH_2–CH_2–CH_3$.

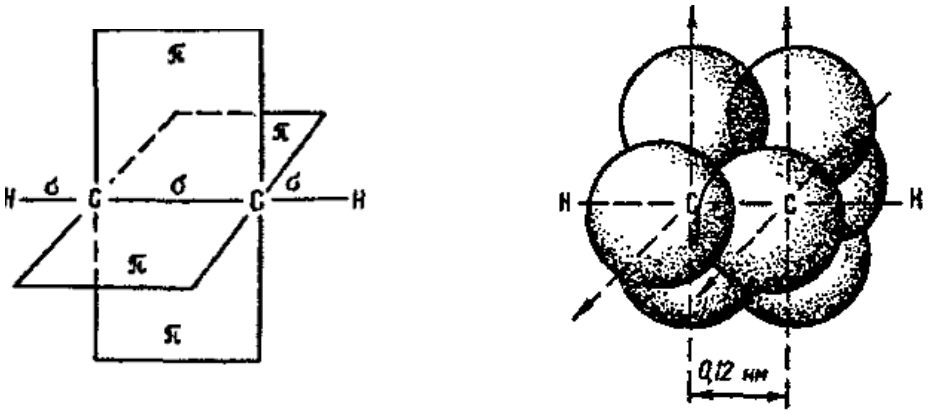
3-метилбутин-1, ізомерія якого спричинена розгалуженням ланцюга вуглецевих атомів $HC{\equiv}C–CH(CH_3)_2$.

Пент-2-ин, ізомерія якого обумовлена зміною положення потрійного зв'язку:

$H_3C–C{\equiv}C–CH_2–CH_3$.

Атоми вуглецю в ацетилені розташовані ближче, ніж в етилені внаслідок утворення другого π-зв'язку. Вони зв'язані потрійним зв'язком, що складається з одного σ- і двох π-зв'язків, розміщених у взаємно перпендикулярних площинах. Збільшення кута до 180° (в етилені 120°) відбувається внаслідок sp-гібридизації, в якій, на відміну від етилену, беруть участь одна p_x-орбіталь і одна s-орбіталь кожного атома вуглецю.

Молекула ацетилену має п'ять зв'язків: три σ-зв'язки (один sp – sp між атомами вуглецю, два sp – s між атомами вуглецю та водню) і два π-зв'язки між атомами вуглецю (рис. 2.6).



а *б*

Рис. 2.6. Електронна молекула етину:

а – розшатування σ-зв'язків; *б* – розшатування р-електронних хмар

Перші три члени гомологічного ряду алкінів – гази, алкіни від C_4 до C_8 – рідини, наступні – тверді речовини.

2. Методи добування алкінів

Одержання ацетилену. У промисловості і в лабораторних умовах ацетилен добувають:

а) з метану (при температурі 1500^0C та при дії каталізаторів):

$2CH_4 \rightarrow CH \equiv CH\uparrow + 3H_2\uparrow$.

б) з карбіду кальцію (під час розкладу карбіду кальцію водою):

$CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2\downarrow + CH \equiv CH\uparrow$;

в) дегідрування алкенів: $CH_2 = CH_2 \rightarrow CH \equiv CH\uparrow + H_2\uparrow$.

г) дегідругалогенування галогеналкенів:

$CH_2{=}CHF \rightarrow CH \equiv CH\uparrow + HF\uparrow$;

д) дегалогенування дигалогеналкенів:

$CHCI{=}CHCI + Zn \rightarrow CH \equiv CH\uparrow + ZnCI_2$.

Гомологи ацетилену можна добути з дигалогенопохідних алканів, діючи на них спиртовим розчином лугу, наприклад:

$CH_3 - CHCl - CH_2Cl + 2KOH \rightarrow CH_3 - C \equiv CH + 2KCl + 2H_2O$
1,2 - дихлорпропан пропін
$CH_3 - CH_2 - CHCl_2 + 2KOH \rightarrow CH_3 - C \equiv CH + 2KCl + 2H_2O$
1,1 - дихлорпропан пропін

3. Хімічні властивості алкінів

Хімічні властивості алкінів і алкенів подібні. Для них характерні реакції приєднання, окислення та полімеризації. Однак, на відміну від алкенів, реакція приєднання в алкінів відбувається в дві стадії (спочатку розривається один π-зв'язок і утворюються похідні алкенів, потім другий – утворюються похідні алканів), можливі також реакції заміщення. Розглянемо хімічні властивості алкінів на прикладі ацетилену.

Реакції приєднання. Гідрогенізація. Реакція відбувається в присутності каталізатора (Ni/Pt) у дві стадії – спочатку утворюється етен, потім – етан:

$CH \equiv CH + H_2 \rightarrow CH_2=CH_2\uparrow$

$CH_2=CH_2+H_2 \rightarrow CH_3–CH_3\uparrow$.

Галогенування. Реакція з бромною водою протікає за звичайних умов, також у дві стадії:

$CH \equiv CH + I_2 \rightarrow CHI=CHI$ (1,2–дийодетен)

$CHI=CHI + I_2 \rightarrow CHI_2 – CHI_2$. (1,1,2,2–тетрайодетан)

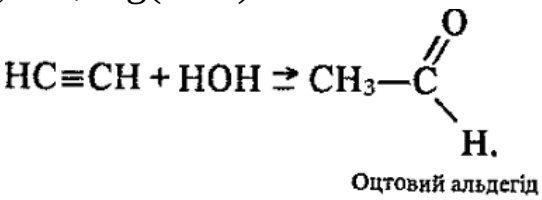
Під час пропускання ацетилену крізь бромну воду вона знебарвлюється. Це – якісна реакція на алкіни і всі ненасичені вуглеводні.

Приєднання галогеноводнів. Реакція відбувається за правилом Марковникова (T=120–180°C) за наявності каталізаторів – активованого вугілля або $HgCl_2$:

$CH \equiv CH + HCl \rightarrow CH_2=CHCl$ (хлоретен/ хлорвініл).

$CH_2=CHCl + HCl \rightarrow CH_3–CHCl_2$ (1,1–дихлоретан).

Гідратація. Реакція відбувається за наявності каталізаторів – солей ртуті (II) $HgSO_4$, $Hg(NO_3)_2$:



Оцтовий альдегід

Оцтовий альдегід (етаналь) – важлива хімічна сировина, з нього виробляють пластмасу, етиловий спирт, оцтову кислоту. Реакцію гідратації ацетилену називають реакцією Кучерова на честь російського вченого М. Кучерова, який відкрив її у 1881 р.

Окиснення. Ацетилен може окиснюватися. Водний розчин перманганату калію $KMnO_4$ знебарвлюється під час пропускання крізь нього ацетилену:

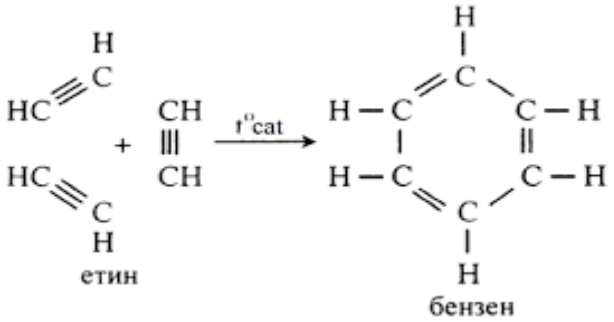
$3CH \equiv CH + 8KMnO_4 \rightarrow 3KOOC– COOK + 8MnO_2 + 2KOH + H_2O$.

У кисні ацетилен горить сліпучим полум'ям з виділенням великої кількості теплоти:

$2C_2H_2 + 5O_2 \rightarrow CO_2\uparrow + 2H_2O + 3200$ кДЖ.

Цю реакцію застосовують для зварювання та різання металів.

Тримеризація. Під час пропускання ацетилену крізь розжарене вугілля (T= 800°C) утворюється бензол:



Димеризація. За наявності солей міді (I), які є каталізатором, ацетилен димеризується у вінілацетилен:

$CH \equiv CH + CH \equiv CH \rightarrow CH_2 = CH – CH \equiv CH$ (бут-3-ен-1-ин)

Вінілацетилен є важливим проміжним продуктом виробництва хлоропренового каучуку.

Кислотні властивості. На відміну від етану та етилену ацетилен виявляє властивості кислот, атоми водню в ньому можуть заміщуватися на атоми металу. Так, під час пропускання ацетилену крізь аміачні розчини солей срібла або міді утворюються осади ацетиленідів:

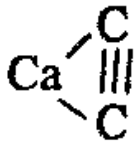
$CH \equiv CH + 2\ Ag\ (NH_3)_2CI \rightarrow Ag–C \equiv C–Ag\downarrow + NH_4\ CI$

ацетиленід срібла

$CH \equiv CH + 2\ Cu\ (NH_3)_2OH \rightarrow Cu–C \equiv C–Cu\downarrow + H_2O + NH_3\uparrow$

ацетиленід купруму (I)

Ацетиленіди міді та срібла вибухають від удару. Ацетиленідом є також карбід кальцію:



Під дією кислот на ацетиленіди виділяється ацетилен:

$Ag–C \equiv C–Ag + 2HCI \rightarrow 2AgCI\downarrow + CH \equiv CH\uparrow$.

Ацетилен є вихідною речовиною для виробництва багатьох хімічних сполук: етилового спирту, оцтової кислоти, синтетичного каучуку, хлорвінілових і поліхлорвінілових пластмас.

Питання для самоконтролю

1. Які речовини називаються алкінами?

2. Напишіть усі можливі ізомери вуглеводню C_8H_{14} та назвіть їх.

3. Напишіть хімічні властивості бут-1-ину?

6. Назвіть кількість σ–зв'язків та π–зв'язків у молекулі децину.

7. Виконати перетворення:

$CaC_2 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_2H_2I_2 \rightarrow C_2H_2I_2CI_2 \rightarrow C_2H_2CI_2 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_2H_2Ag_2$.

8. Який об'єм води необхідний для утворення 16 г етаналю за реакцією Кучерова?

9. Визначити масу бензену, який утворився в результаті тримеризації етину, що був утворений з 68 г кальцій карбіду, що містить 25 % домішок.

10. Який об'єм метану необхідний для утворення 256 л ацетилену?

11. Позначте сполуку, з якою не реагує ацетилен:

а) арґентум нітрат;

б) вода;

в) хлор;

г) метан.

12. Добудьте пент-2-ин різними способами.

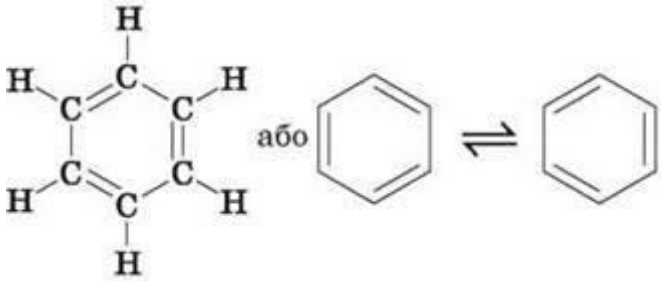
2.5. Ароматичні вуглеводні. Бензени

План

1. Будова ароматичних вуглеводнів.
2. Добування бензену.
3. Хімічні властивості бензину.

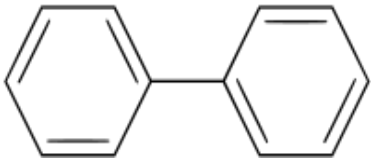
1. Будова ароматичних вуглеводнів

Ароматичні вуглеводні – це карбоциклічні вуглеводні, в молекулах яких містяться ядра бензолу C_6H_6:

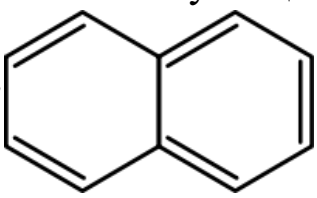


Ароматичні вуглеводні бувають моноциклічними (містять одне бензольне ядро) і поліциклічними (мають кілька ядер бензолу).

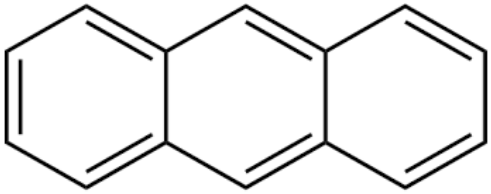
У поліциклічних ароматичних вуглеводнях ядра бензолу сполучаються простим зв'язком (дифеніл і його похідні) або мають кілька спільних атомів вуглецю (нафталін, антрацен):



Дифеніл



Нафталін



Антрацен

Моноциклічні ароматичні вуглеводні – це гомологи бензолу, у якого один або кілька атомів водню заміщені вуглеводневими радикалами R. Їх загальна формула $C_6H_{6-n}R_n$.

Вживається ще така загальна назва ароматичних вуглеводнів – арени. Назву ароматичні вони одержали тому, що перші відомі їх представники мали приємний запах. Однак існує багато ароматичних вуглеводнів без запаху. Назви окремих аренів утворюються з назви першого представника їх гомологічного ряду – бензолу.

В ароматичних вуглеводнів, що містять два або більше замісників у ядрі, можлива ізомерія взаємного положення.

Найпростішим представником аренів є бензол C_6H_6. Його емпірична формула свідчить, що бензол – досить ненасичена сполука. У 1865 р. німецький хімік А. Кекуле запропонував структурну формулу цього вуглеводню – шестичленне кільце, в якому чергуються прості та подвійні зв'язки.

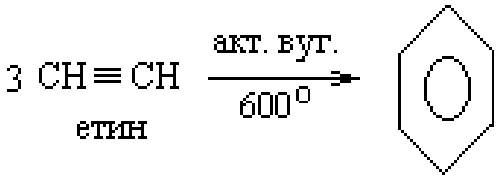
Бензен не виявляє властивостей ненасичених сполук: не знебарвлює бромну воду та розчин перманганату калію; для нього більш характерні реакції заміщення, ніж приєднання. Крім того, всі зв'язки між атомами вуглецю в кільці рівноцінні – їх довжина однакова й дорівнює 0,140 нм. Бензол входить до складу нафти.

Бензен – безбарвна, летка, вогненебезпечна рідина з характерним запахом, яка практично не розчиняється у воді. Пара бензолу з повітрям утворює вибухову суміш. Рідкий бензол і його пара отруйні. За звичайних умов більшість ароматичних вуглеводнів – безбарвні рідини, нерозчинні у воді.

2. Добування бензену

1. *Тримеризація етину*. Під час пропускання ацетилену крізь розжарене вугілля (T= 800°C) утворюється бензен:

$3C_2H_2 = C_6H_6$.



1. Дегідроциклізація гексану (при температурі) – утворюється бензен і водень:

$CH_3\text{-}(CH_2)_4\text{-}CH_3 \rightarrow C_6H_6 + 4H_2\uparrow$.

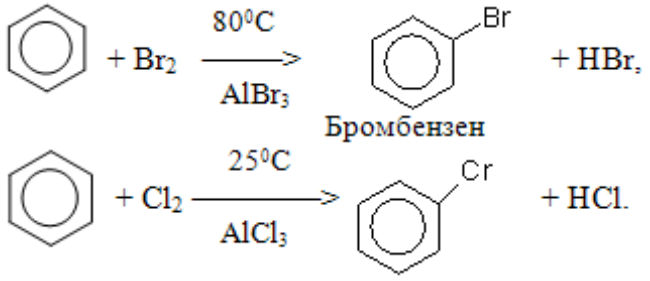
2. Дегідрування циклогексану:

C_6H_{12} (циклогексан) $\rightarrow C_6H_6 + 3H_2\uparrow$.

3. Хімічні властивості бензену

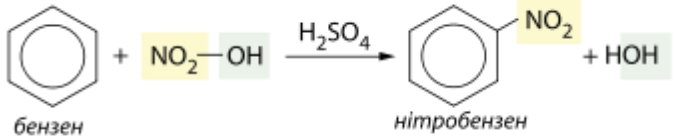
За хімічними властивостями бензол та інші арени відрізняються від алканів і алкенів. Найхарактернішими для них є реакції заміщення, які відбуваються і легше, ніж в алканів.

Реакції заміщення. Галогенування. Це заміщення атомів водню в бензольному кільці галогенами за участі каталізаторів (Fe, $FeCl_3$, $AlCl_3$):



Бромбензол – безбарвна рідина з температурою кипіння 156ºС, нерозчинна у воді, важча за воду.

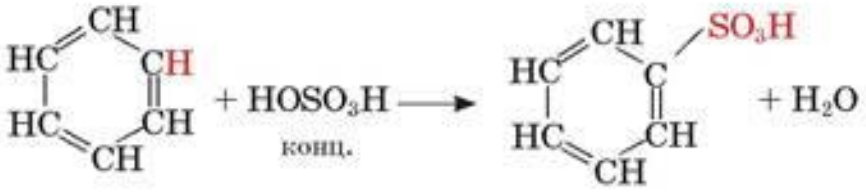
Нітрування. Це заміщення атомів водню в бензольному кільці нітрогрупою – $N0_2$ під дією азотної кислоти (за наявності концентрованої сірчаної кислоти):



$$C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5 – NO_2 + H_2O.$$

Нітробензол – рідина світло-жовтого кольору з температурою кипіння 210°С, нерозчинна у воді, важча за воду. Має запах гіркого мигдалю, отруйна.

Сульфування. Це заміщення атомів водню в бензольному ядрі залишком сірчаної кислоти – сульфогрупою – SO_2OH (під дією сірчаної кислоти):

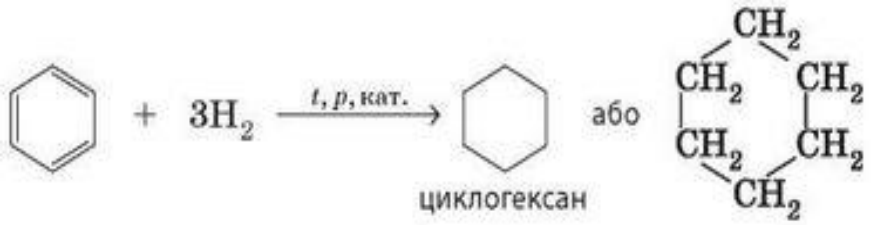


Бензенсульфокислота

Реакції приєднання. Ці реакції відбуваються важче, ніж у ненасичених вуглеводнів. Бензол за високої температури, тиску,

наявності каталізаторів і під дією ультрафіолетового опромінювання може виявляти властивості ненасиченої сполуки та приєднувати водень і галогени.

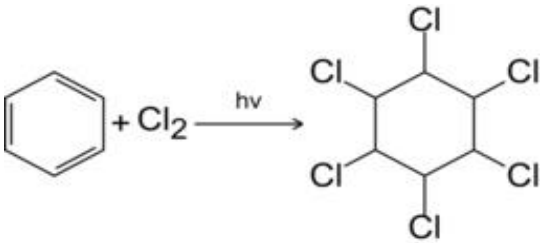
Гідрування бензену відбувається за температури близько 200°С, тиску 5066,25 кПа та наявності нікелю або платини:



$$C_6H_6 + 3H_2 \xrightarrow{t,\ p,\ кат.} C_6H_{12}$$

Ця реакція оборотна. За температури близько 300ºС і атмосферного тиску починається процес дегідрогенізації – відщеплення від циклогексану шести атомів водню.

Під дією ультрафіолетових променів до бензолу приєднується шість атомів хлору і утворюється гексахлорциклогексан:



Бензол не приєднує галогеноводні та воду.

Окиснення. Бензол стійкий до окисників. На відміну від ненасичених вуглеводнів він не знебарвлює бромну воду та розчин $KMnO_4$. Бензол окислюється киснем. На повітрі він горить кіптявим полум'ям:

$$2C_6H_6 + 3O_2 \rightarrow 12C + 6H_2O$$

$$\text{або } 2C_6H_6 + 15O_2 \rightarrow 12CO_2\uparrow + 6H_2O.$$

Питання для самоконтролю

1. Чому молекулу бензену зображують у вигляді правильного шестикутника з колом у середині?

2. Виконати перетворення:

$CH_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_2H_6 \rightarrow C_2H_5Cl \rightarrow C_6H_{14} \rightarrow C_6H_6 \rightarrow C_6H_6 \rightarrow C_6H_5NO_2$.

3. У результаті взаємодії бензену з трьома молекулами нітратної кислоти утворюється:

а) 1,2,3-тринітробензен;

б) 1,2,4-тринітробензен;

в) 1,3,5-тринітробензен.

4. У результаті реакції приєднання гідрогену до бензену утворюється…

а) циклічний алкан;

б) ароматичний вуглеводень;

в) циклогексан;

г) гексан.

5. Формула гомологічного ряду аренів:

а) CnH2n;

б) CnH2n+1;

в) CnH2n+2;

г) CnH2n-6.

6. Бензен та його гомологи вступають у реакції заміщення з (3 відповіді):

а) галогенами;

б) сульфатною кислотою;

в) хлоридною кислотою;

г) нітратною кислотою;

д) галогеноводнями.

7. Яка маса тринітротолуолу утвориться при взаємодії 40 г метилбензену з 100 г розчину нітратної кислоти, масова частка якої становить 20 %?

8. Визначте об’єм водню, який потрібний для утворення 156 г циклогексану з C_6H_6.

2.6. Спирти

План

1. Означення, номенклатура, класифікація та фізичні властивості одноатомних спиртів.
2. Хімічні властивості спиртів.
3. Метанол і етанол.
4. Загальні методи добування спиртів.
5. Багатоатомні спирти.

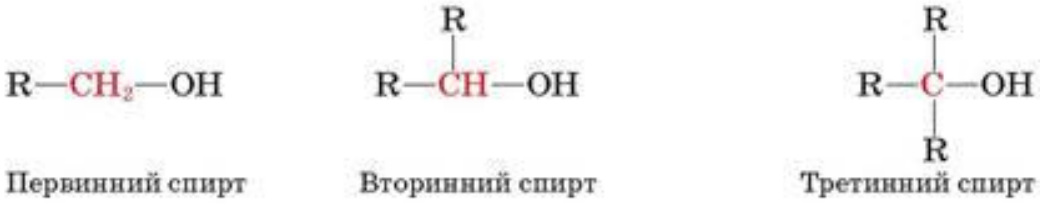
1. Означення, номенклатура, класифікація та фізичні властивості одноатомних спиртів

Спирти – це похідні вуглеводнів, у яких один або кілька атомів водню заміщені функціональною групою – гідроксигрупою – OH. Загальна формула спиртів – R (OH), де R – вуглеводневий радикал.

Залежно від числа гідроксигруп спирти поділяють на одноатомні із загальною формулою R–H (n = 1), двоатомні – $R(OH)_2$ (n = 2) та багатоатомні – $R(OH)_n$ (n > 2).

За характером вуглеводневого радикалу розрізняють аліфатичні спирти (насичені та ненасичені) і ароматичні.

Залежно від положення гідроксигрупи (її розташування біля первинного, вторинного чи третинного вуглецевого атома) розрізняють такі спирти: первинні, вторинні, третинні.



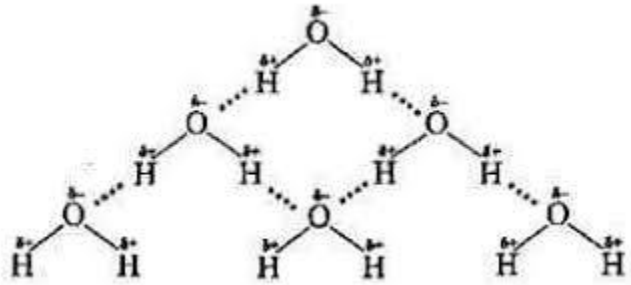
Спирти утворюють гомологічні ряди, в яких кожний наступний член відрізняється від попереднього на гомологічну різницю $-CH_2-$. Наприклад, одноатомні насичені спирти (алканоли) утворюють гомологічний ряд із загальною формулою $C_nH_{2n+1}OH$. Його представниками є метанол CH_3OH, етанол C_2H_5OH, пропанол C_3H_7OH, бутанол C_4H_90H та ін.

На відміну від вуглеводнів перші члени гомологічного ряду спиртів є рідинами.

Спирти, в молекулах яких міститься до 15 атомів вуглецю, – рідини, інші – тверді речовини. Усі вони легші за воду. Метанол, етанол та пропанол змішуються з водою в будь-яких співвідношеннях. Зі зростанням молекулярної маси розчинність спиртів у воді знижується. Вищі спирти практично не розчиняються у воді. Температури плавлення та кипіння і розчинність спиртів вищі, ніж вуглеводнів.

Нижчі члени гомологічного ряду мають характерний «спиртовий» запах; для бутанолів і пентанолів характерний неприємний «сивушний» запах; вищі алканоли мають приємний запах.

Така різка відмінність фізичних властивостей спиртів від алканів зумовлена, в першу чергу, тим, що спирти є полярними сполуками. Вони мають два полярні зв'язки C−O та O−H. Існування на атомах гідроксильної групи часткових зарядів різного знака приводить до міжмолекулярної взаємодії гідроксильних груп і утворення водневих зв'язків:



У результаті такої взаємодії відбувається асоціація молекул спирту. Водневі зв'язки значно слабші за ковалентні, однак їх утворення істотно зменшує леткість, підвищує температуру кипіння, тому що агрегати, які утворюються, мають більшу молекулярну масу. Наприклад, етан кипить при −89 °C, а етанол − при 78,5 °C.

Спирти з невеликою молекулярною масою добре розчинні у воді. Метанол, етанол, пропаноли, аліловий га пропаргіловий спирти змішуються з водою в усіх співвідношеннях.

У водних розчинах спиртів утворюються водневі зв'язки між молекулами води та спирту, які міцніші, ніж зв'язки між молекулами спирту, що приводить до зменшення сумарного об'єму води та спирту при змішуванні (явище контракції спирту).

2. Хімічні властивості спиртів

Реакції за участі гідроксигруп. Ці реакції можна поділити на дві групи: такі, що відбуваються з розривом зв'язку О–Н і з розривом С–О.

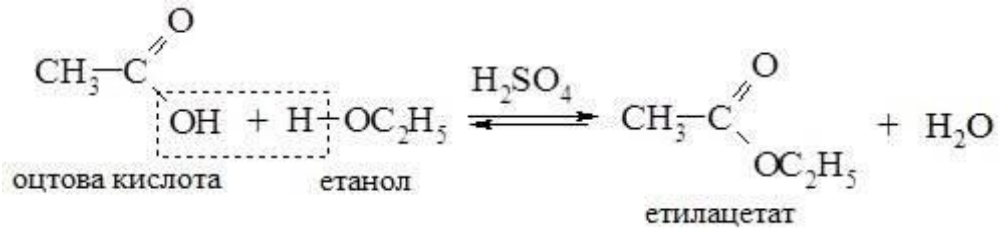
Взаємодія з металами. Спирти активно реагують з лужними металами, менш активно – з лужноземельними, магнієм і алюмінієм. Ці реакції належать до реакцій заміщення – виділяється водень і утворюються солі – алкоголяти (метаноляти, етаноляти, пропаноляти тощо):

$2CH_3–CH_2–OH + 2Na \rightarrow 2CH_3–CH_2–ONa + H_2\uparrow$.

Взаємодія з лугами. Спирти за звичайних умов з лугами не взаємодіють, оскільки алкоголяти повністю гідролізуються. Проте підвищення температури і видалення води зміщує хімічну рівновагу в бік утворення алкоголяту:

$2CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–OH + NaOH \xrightarrow{t} 2CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–ONa + H_2O$.

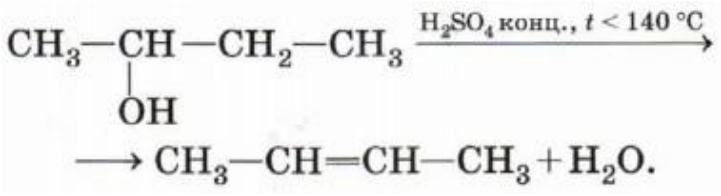
Під час взаємодії спиртів з органічними та мінеральними кисневмісними кислотами за наявності водопоглинаючих засобів утворюються естери:



$C_2H_5OH + H_2SO_4 \rightarrow C_2H_5 – OSO_2OH + H_2O$.

Етилгідроген сульфат

Реакції за участі гідроксигруп та вуглеводневих радикалів. Реакція дегідратації. Під час нагрівання спирту з концентрованою сірчаною кислотою до температури 350°С (порівняйте з реакцією добування простих ефірів за Т=250°С) реакція дегідратації відбувається за іншим механізмом: відщеплюються водень вуглеводневого радикалу і гідроксигрупа, утворюється ненасичений вуглеводень – алкен; за 500°С– алкадієн:

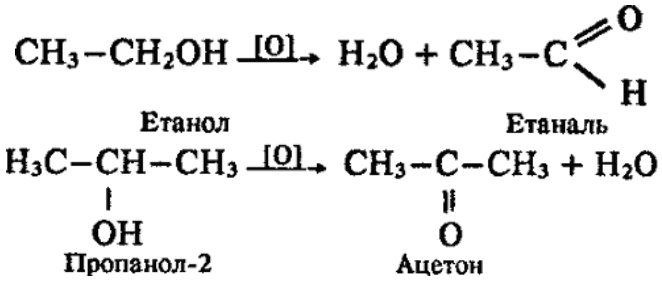


$2CH_3 – CH_2OH \xrightarrow{t} CH_2 = CH – CH = CH_2 + 2H_2O.$

Окиснення. Якщо спирт підпалити, він горить:

$C_2H_5OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 \uparrow + 3H_2O.$

У результаті окислення первинних спиртів утворюються альдегіди, вторинних – кетони:



Ароматичні спирти мають такі ж хімічні властивості, як аліфатичні.

3. Метанол і етанол

Метанол (метиловий спирт, карбінол) CH_3OH – найпростіший одноатомний спирт, безбарвна легкорухлива рідина з температурою плавлення 97°С, кипіння 64,7°С. Він є сильною отрутою (вживання невеликої кількості викликає втрату зору, великої – смерть).

Для нього характерні наведені раніше властивості спиртів:

$2CH_3–OH + 2Na \xrightarrow{t} 2CH_3–ONa + H_2\uparrow.$

$CH_3–OH + NaOH \rightarrow 2CH_3–ONa + H_2O.$

натрій метанолят

$CH_3–COOH + CH_3–OH \xrightarrow{t} CH_3–COO–CH_3 + H_2O.$

метилетаноат

$CH_3–OH + H_2SO_4 \rightarrow CH_3 – OSO_2OH + H_2O.$

метилгідрогенсульфат

$2\ CH_3–OH \xrightarrow{t} CH_3–O–CH_3 + H_2O.$

диметиловий етер

$CH_3–OH + HBr \rightarrow CH_3 – Br + H_2O$.

бромометан

$2CH_3OH + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 \uparrow + 4H_2O$.

$CH_3–OH \xrightarrow{t} H\text{-}COH + H_2 \uparrow$.

метаналь

$3CH_3–OH + 4KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow 3\ H–COOH + K_2SO_4 + 4MnO_2 + 5H_2O$.

метанова кислота

Сучасний спосіб добування метанолу – каталітичний синтез з оксиду вуглецю (II) і водню за температури 300–400° С, тиску 50 мПа та наявності каталізаторів – оксидів цинку та міді (II):

$CO + 2H_2 \rightarrow CH_3–OH$.

Метанол добувають також під час сухої перегонки дерева. Його застосовують як розчинник, а також для добування формальдегіду, деяких барвників, фотореактивів, фармацевтичних препаратів.

Етанол (етиловий спирт) CH_3CH_2OH – безбарвна легкорухлива рідина. Температура кипіння 78,3°С, замерзання – 114°С. Ця речовина змішується з водою в будь-яких співвідношеннях.

Промисловим способом одержання етанолу є синтетичний, який полягає у прямій гідратації водяною парою етилену, який у великих кількостях утворюється під час крекінгу нафти:

$CH_2 = CH_2 + H_2O \rightarrow CH_3 – CH_2OH$.

Реакція відбувається під тиском 7,5–10 мПа, за температури 260–300°С і наявності каталізаторів.

4. Загальні методи добування спиртів

1. *Гідроліз галогенопохідних вуглеводнів.* Галогенопохідні вуглеводні у присутності водних розчинів лугів при нагріванні піддаються гідролізу з утворенням спиртів:

$C_3H_7\text{-}I + KOH \rightarrow KI + C_3H_7OH$.

1. *Гідратація алкенів.* Приєднання води до алкенів приводить до утворення насичених спиртів:

$C_3H_6 + H_2O \rightarrow C_3H_7OH$.

Оскільки приєднання води до алкенів відбувається за правилом Марковникова, то залежно від будови вуглеводню за цією реакцією утворюються вторинні та третинні спирти. З первинних спиртів цим способом можна добути тільки етанол.

3. Відновлення карбонільних сполук − альдегідів, кетонів, карбонових кислот і складних ефірів. Відновлення карбонільної групи C=O до гідроксильної є досить розповсюдженим методом добування спиртів. Як відновники використовують різні реагенти. Найчастіше гідрування карбонільних сполук проводять натрієм в етанолі. Досить часто використовують каталітичне гідрування в присутності нікелю ренея, платини, паладію та ін.

При відновленні альдегідів, карбонових кислот та складних ефірів утворюються первинні, а при відновленні кетонів − вторинні спирти.

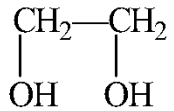
$CH_3COH + H_2 \rightarrow CH_3CH_2OH$;

$CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3 + H_2 \rightarrow CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}CH_3$.

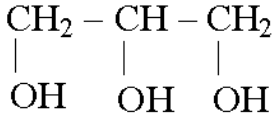
5. Багатоатомні спирти

Багатоатомні спирти (гліколі) характерні всі властивості одноатомних спиртів, але відповідні реакції відбуваються як за однією, так і за двома гідроксигрупами. Гідроксигрупи впливають одна на одну, внаслідок чого посилюється рухливість їх атомів гідрогену.

Гліколі виявляють кращі кислотні властивості ніж одноатомні спирти, тому реагують не тільки з металічним натрієм, а й з лугами, розчиняють осад $Cu(OH)_2$, утворюючи комплексну сполуку купруму: купрум гліколят. Це якісна реакція на багатоатомні спирти. Купрум гліколят – розчин темно-синього кольору.



$C_2H_4(OH)_2$ *двохатомний спирт* – етан-1,2-діол/етиленгліколь

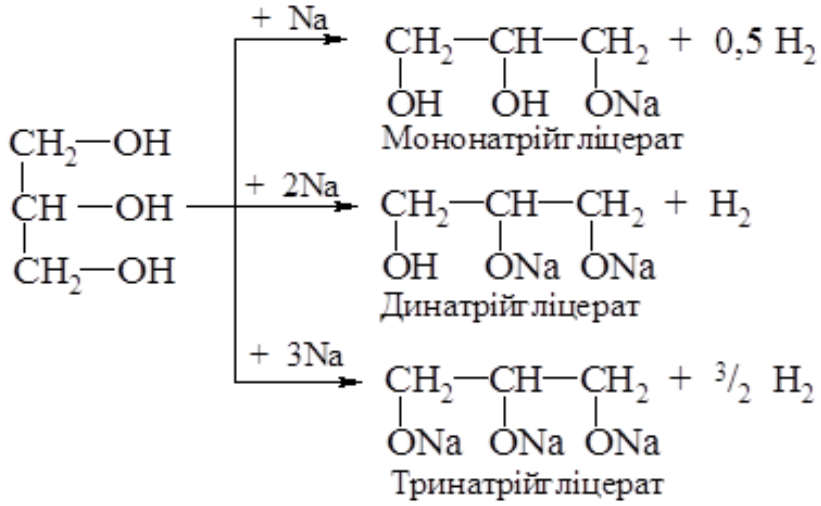


$C_3H_5(OH)_3$ *трьохатомний спирт* – гліцерин або гліцерил/-пропан-1,2,3-триол.

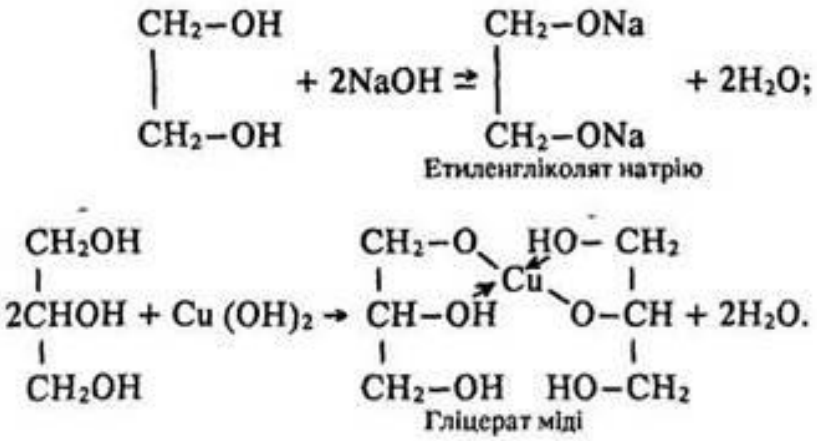
Фізичні властивості. Етиленгліколь і гліцерин – безбарвні в'язкі рідини, сиропоподібні, солодкуваті на смак, добре розчиняються у воді, важчі за воду. $t_{кип.}$ гліцерину = 290°С, $t_{кип.}$ етиленгліколю = 197°С. Гігроскопічні. Етиленгліколь – отруйний, гліцерин – ні.

Хімічні властивості

1. Багатоатомні спирти, подібно до одноатомних, реагують з металами:

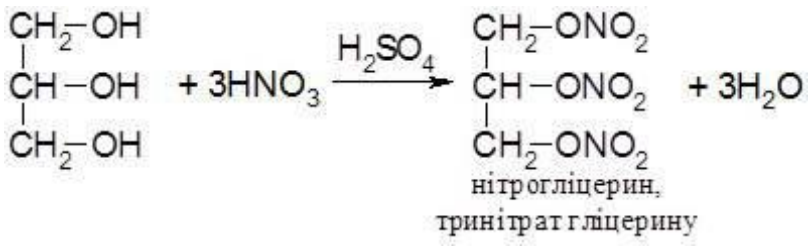


2. Багатоатомні спирти, на відміну від одноатомних, реагують з основами:



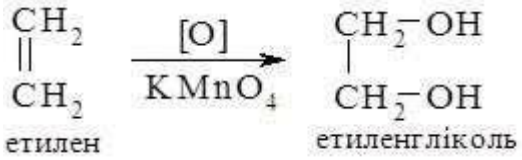
До свіжовиготовленого купрум (II) гідроксиду доливаємо розчин гліцеролу. Спостерігаємо за утворенням яскраво-синього прозорого розчину купрум (II) гліцерату.

3. Гліцерин легко нітрується, утворюючи три нітрогліцерин, – вибухову речовину (основа динаміту). Цей процес розробив Нобель.

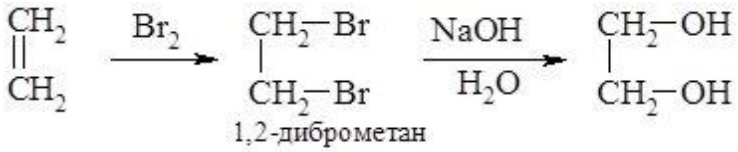


Добування багатоатомних спиртів

1. Гліцерол у промисловості добувають гідролізом жирів.
2. Етиленгліколь отримують окисненням етилену:



3. У лабораторії:



Застосування багатоатомних спиртів. Етиленгліколь застосовують як антифриз та для синтезу високомолекулярних сполук (лавсан).

Гліцерин застосовують у парфумерії та медицині (для виготовлення мазей, що пом'якшують шкіру), у шкіряному виробництві, в текстильній промисловості, у виробництві нітрогліцерину (ліки, динаміт), додають у лікери для надання їм в'язкості.

Питання для самоконтролю

1. Чим подібні за складом одно- і багатоатомні спирти?

2. Який вид ізомерії характерний для гептанолу? Написати всі можливі ізомери і назвати їх.

3. Як відрізнити етанол і гліцерин?

4. Порівняльний аналіз одноатомних та багатоатомних спиртів.

5. Вкажіть формулу етанолу:

а) CH_4O;

б) C_2H_4O;

в) C_2H_6O;

г) C_3H_8O.

6. Вкажіть формули продуктів реакції етанолу з калієм:

а) CH_3OK і H_2;

б) C_2H_5OK і H_2O;

в) CH_3CH_2OK і H_2;

г) C_2H_5K і H_2O.

7. Вкажіть реагент для проведення якісної реакції на гліцерин:

а) бромна вода;

б) купрум (II) гідроксид;

в) калій перманганат;

г) арґентум (I) нітрат;

8. Вкажіть суму всіх коефіцієнтів у рівнянні реакції взаємодії гліцерину з надлишком натрію:

а) 7; б) 13; в) 8; г) 10.

9. Вкажіть групу речовин, з якими реагує етанол:

а) HCl, CH_3OH, K, O_2;

б) NaOH, CuO, HCl, Na;

в) NaOH, $Cu(OH)_2$, Na, Cl_2;

г) NaCl, HCl, Cu, O_2.

10. Вкажіть формулу продукту міжмолекулярної дегідратації метанолу:

а) $CH_3–O–CH_3$;

б) $C_2H_5–O–C_2H_5$;

в) $CH_3–O–C_2H_5$;

г) $CH_3–O–C_3H_7$.

11. Здійснити претворення:

$CH_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5OC_2H_5$.

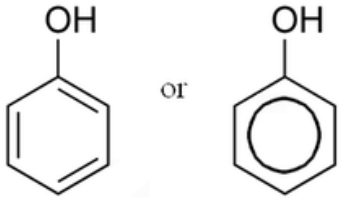
2.7. Феноли

План

1. Номенклатура, гомологічний ряд, ізомерія фенолів.
2. Способи добування фенолів.
3. Фізичні властивості та хімічні властивості фенолу.

1. Номенклатура, гомологічний ряд, ізомерія фенолів

Феноли – органічні речовини, що містять у молекулах гідроксильну групу, пов'язану безпосередньо з бензольним кільцем.



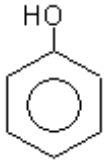
Залежно від числа ОН-груп у бензольному кільці бувають: одно-, двох і трьохатомні.

Номенклатура й ізомерія

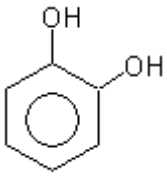
Тривіальна (фенол, резорцин, гідрохінон, пирокатехин)

Систематична (гідроксибензол, 1,3-дигідроксибензол, 1,4-дигідроксибензол, 1,2-дигідроксибензол).

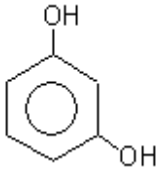
Приклади:



гідроксібензол (фенол)



1,2-дигідроксибензол

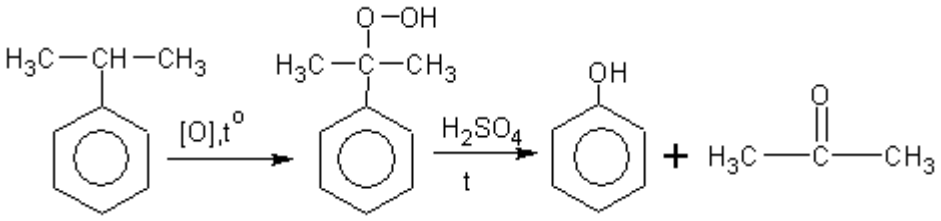


1,3-дигідроксібензол

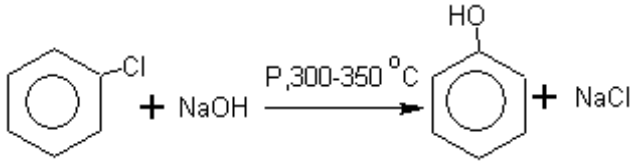
2. Способи добування фенолів

1. Фенол отримують з кам'яновугільної смоли.

2. Синтетичний шлях отримання фенолу – кумольний метод з ізопропілбензола:



3.Гідроліз хлорбензолу (S_N):



Умови протікання реакції: а) тиск, температура 300–350 ° С, автоклав;

б) каталізатор.

Після кислотної обробки дифенол легко перетворюється у пирокатехин.

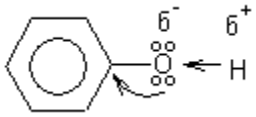
3. Фізичні властивості та хімічні властивості фенолу

Фенол – кристалічна безбарвна речовина, важко розчинна у H_2O. Зі збільшенням кількості ОН-груп розчинність фенолів в H_2O збільшується. Отруйний, є антисептиком, при попаданні на шкіру викликає опіки. Має $t_{плав}$ = 43 ° С. З H_2O утворює гідрат, званий карболовою кислотою. Пірокатехін (1,2–бензендіол) має $t_{плав}$ = 104 ° С. При зберіганні темніє. З $FeCl_3$ дає зелене забарвлення, яке переходить у червоне при додаванні $NaHCO_3$. Резорцин (1,3-бензендіол) має $t_{плав}$ = 118 про С. З $FeCl_3$ дає фіолетове забарвлення.

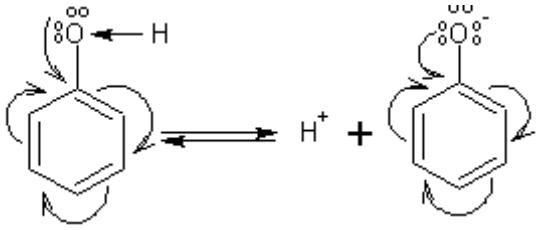
Хімічні властивості визначаються ОН-групою і бензольним кільцем.

Феноли мають кислотні властивості.

На відміну від спиртів у фенолах



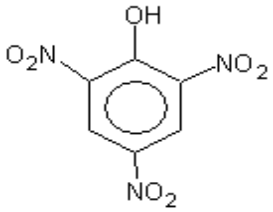
– збільшується поляризація зв’язку О-Н.



У результаті поляризація ОН-групи посилюється і відрив атома Н полегшується.

Фенол – слабка кислота, слабкіше, ніж H_2CO_3, CH_3COOH, CO_2 виділяє вільний фенол з фенолятів.

Кислотні властивості фенолу можна підсилити. Для цього в бензольне кільце вводять деякі заступники, що володіють – J – індуктивним ефектом, наприклад, NO_2.

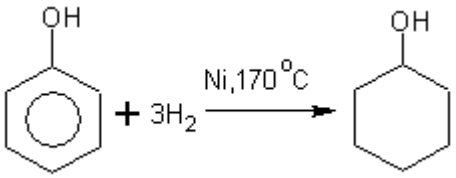


2,4,6-тринітрофенолу (пікринова кислота) За кислотності пікринова кислота наближається до мінеральних кислот.

1. Одержання солей (фенолятів). На відміну від спиртів феноли реагують з NaOH.

$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$.

2. Гідрування:



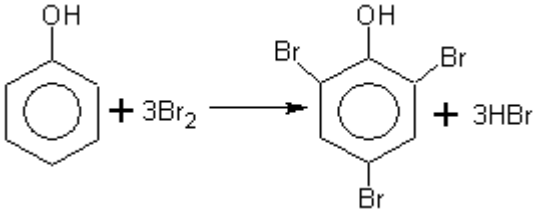
– циклогексанол

Реакція використовується для одержання штучного волокна (перлон, нейлон, капрон).

3. Реакції електрофільного заміщення:

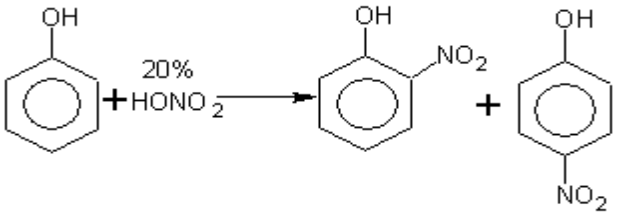
Так як ОН-група є орієнтанти І-роду, то вона направляє інші заступники в про-і n-положення, наприклад:

а) реакція бромування протікає легко на відміну від бензолу, навіть з бромною водою.

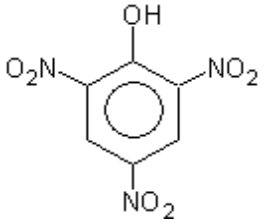


Заміщення йде переважно в n-положення, виходить суміш про-і n-ізомерів.

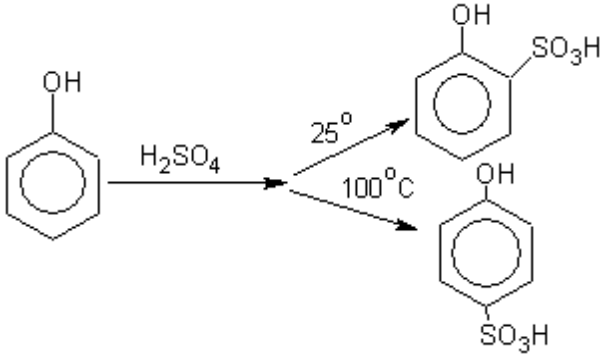
б) реакція нітрування.



Якщо азотна кислота розведена, то при нітруванні отримують переважно о-ізомер. Якщо кислота концентрована, то можна отримати 2,4,6-тринітрофенолу:

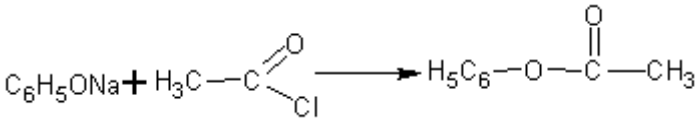


в) сульфування – отримання про-або п-ізомерів залежить від температури проведення реакції:



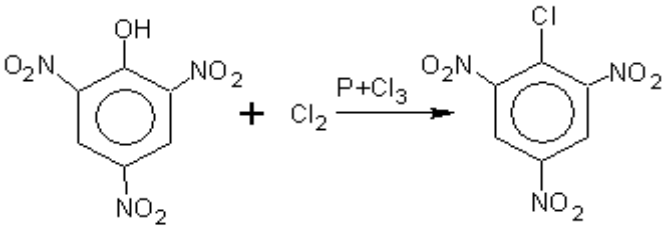
.

4. Утворення естерів. Складні ефіри фенолів можна отримати тільки взаємодією фенолятів з галогенангідриди кислот:



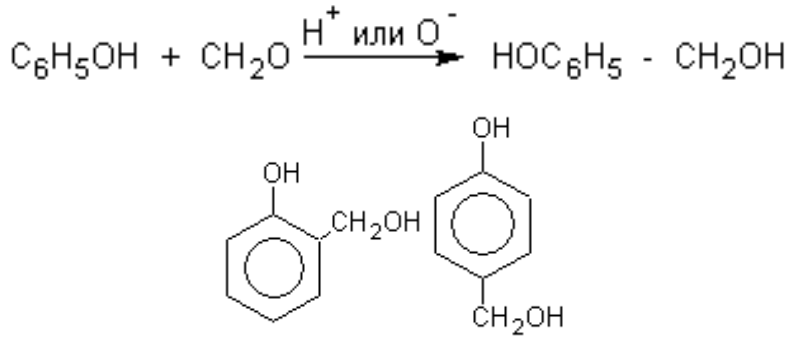
Реакція протікає в піридині. У результаті виходить феніловий ефір оцтової кислоти.

5. ОН-група у фенолах насилу заміщається галогеном. Полегшити процес її заміщення можна тільки шляхом введення в про-і n-положення електронегативної групи, наприклад, NO_2:

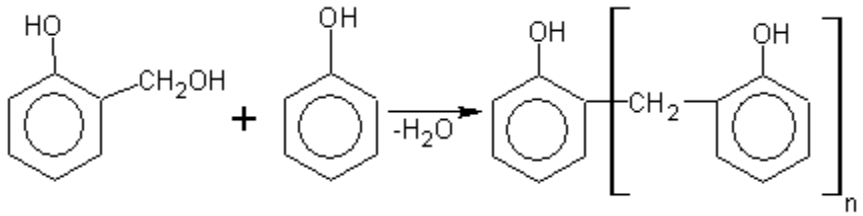


6. Реакції конденсації з формальдегідом або ароматичними альдегідами:

а) у ***присутності*** H^+ ***або*** OH^- протікає конденсація ***фенолу з*** CH_2O в о-і n-положеннях. Реакція йде у дві стадії. На першій стадії утворюється феноло-спирт, який на другій стадії реагує з фенолом:



феноло-спирт

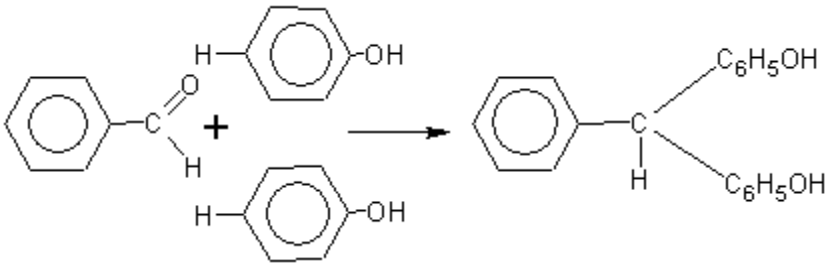


фенолоформальдегідна смола (новолаки)

Таким чином отримують так звані лакові, бакелітові смоли.

Якщо реакцію проводять при нагріванні, то конденсація призводить до утворення нерозчинного розгалуженого продукту.

б) *з ароматичними альдегідами*:



Таким чином отримують барвники.

Якісні реакції фенолів. Фенол і резорцин – при взаємодії з $FeCl_3$ дають фіолетове забарвлення, утворюючи трифенолят (трирезорцінолят) заліза, пірокатехін і гідрохінон – зелене і жовте забарвлення відповідно.

Застосування фенолів. Фенол – використовують у виробництві полімерів, барвників, ліків, вибухівки. Гідрохінон – застосовують у фотографії як проявника. Є інгібітором полімеризації, а також антиокислювачем жирів і масел. Резорцин – входить до складу барвників, використовується в медицині для синтезу поліконденсаційних смол.

Питання для самоконтролю

1. Спільне та відмінне у властивостях аліфатичних та ароматичних спиртів.

2. Фенол, на відміну від насичених одноатомних спиртів, взаємодіє з:

а) малоактивними металами;

б) лугами;

в) галогеноводнями;

г) водою;

д) купруму (II) оксидом.

3. Вкажіть формулу речовини, яка утвориться під час взаємодії фенолу з бромною водою:

а) C_6H_5Br;

б) C_6H_5OBr;

в) $C_6H_2Br_3$ OH;

г) $C_6H_3Br_3$ OH.

4. Вкажіть назву карболової кислоти за сучасною хімічною номенклатурою:

а) метанол;

б) гліцерин;

в) етанол;

г) фенол;

д) етиленгліколь.

5. Вкажіть назву речовини, яка утворюється у результаті взаємодії фенолу з бромною водою:

а) 2–бромофенол;

б) 2,4,6–трибромофенол;

в) 1,4–дибромофенол.

6. Який об’єм та кількість моль водню утвориться при взаємодії 17 г фенолу з калієм?

2.8. Альдегіди та кетони

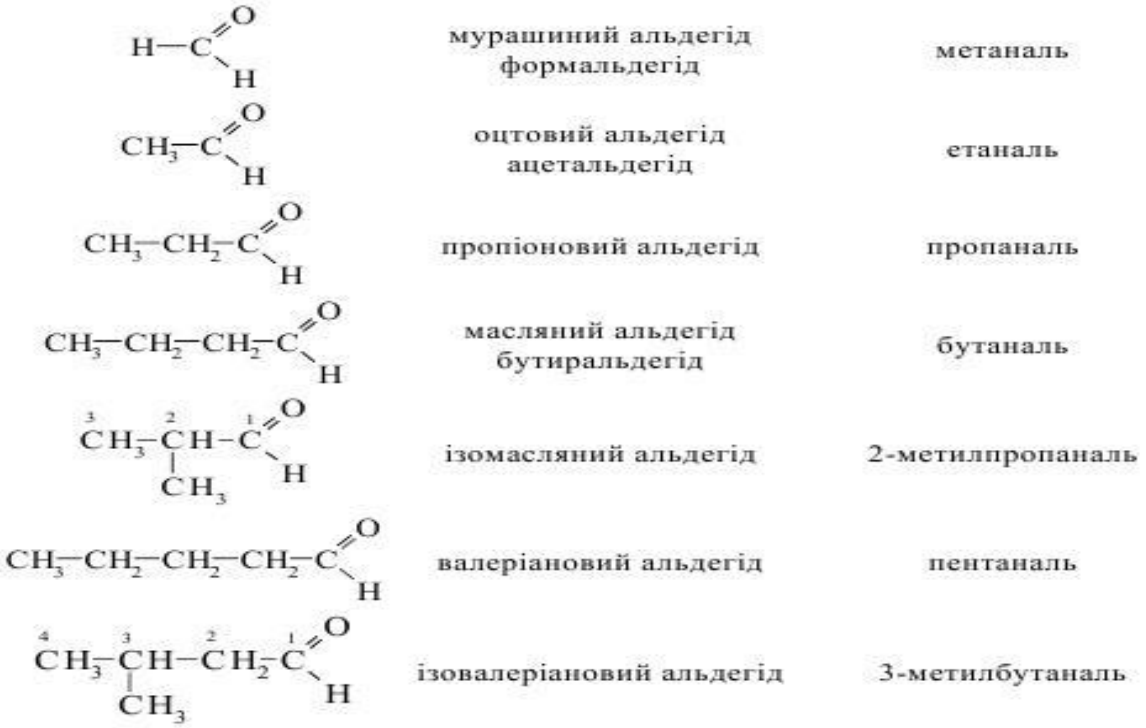
План

1. Номенклатура, гомологічний ряд, ізомерія оксосполук.
2. Способи добування оксосполук.
3. Фізичні та хімічні властивості.

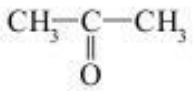
1. Номенклатура, гомологічний ряд, ізомерія оксосполук

У номенклатурі альдегідів і кетонів використовують *тривіальні та систематичні назви*. *Тривіальні назви* альдегідів походять від назв карбонових кислот, у які вони перетворюються при окисненні. Так, альдегід, при окисненні якого одержують мурашину кислоту, називають мурашиний альдегід (формальдегід – від лат. *acidum formicum* – кислота мурашина); альдегід, при окисненні якого утворюється оцтова кислота – оцтовий альдегід або ацетальдегід (від лат. *acidum aceticum* – кислота оцтова) тощо.

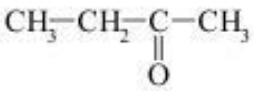
За *замісниковою номенклатурою* ІЮПАК назву альдегіду утворюють від назви вуглеводню з тією ж кількістю атомів карбону, включаючи атом карбону карбонільної групи та додаючи суфікс – ***аль*** (суфікс утворений від ***аль***дегід). Нумерацію головного карбонового ланцюгу починають з атома карбону альдегідної групи.



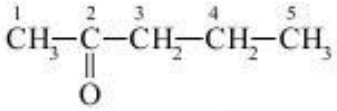
Для кетонів широко використовують *радикало-функціональну* номенклатуру, згідно з якою назви утворюють з назв вуглеводневих радикалів при карбонільній групі, перераховуючи їх в алфавітному порядку та додаючи слово *кетон.* За *замісниковою номенклатурою* назви кетонів утворюють від назв насичених вуглеводнів, що містять таку ж кількість атомів карбону, додаючи суфікс ***–он*** (суфікс утворено від кет***он***) і цифрою позначаючи атом карбону, що входить до складу кетогрупи. Нумерацію при цьому здійснюють так, щоб атом карбону карбонільної групи отримав якомога менший номер.



диметилкетон, пропанон, ацетон



етилметилкетон

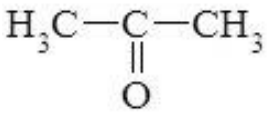


пентанон-2

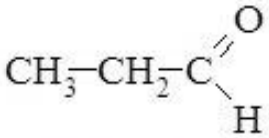
Для деяких кетонів збереглися тривіальні назви, зокрема диметилкетон частіше називають ацетон.

Для карбонільних сполук характерна структурна ізомерія.

Альдегіди і кетони, що містять однакову кількість атомів карбону, ізомерні між собою. Так, пропанон і пропаналь є структурними ізомерами, які містять різні функціональні групи.

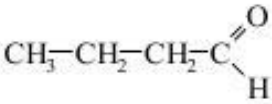


пропанон

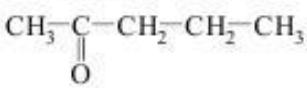


пропаналь

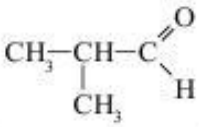
Ізомерія альдегідів і кетонів може бути також пов’язана з різною структурою карбонового ланцюга:



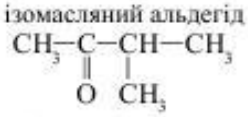
масляний альдегід



2-пентанон



ізомасляний альдегід

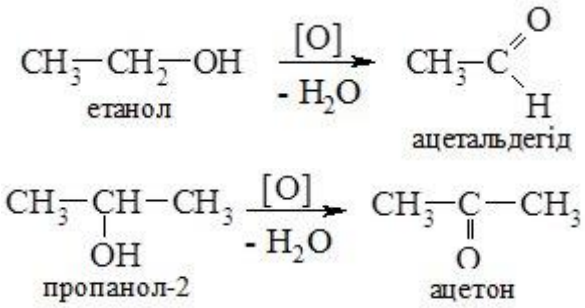


3-метилбутанон-2

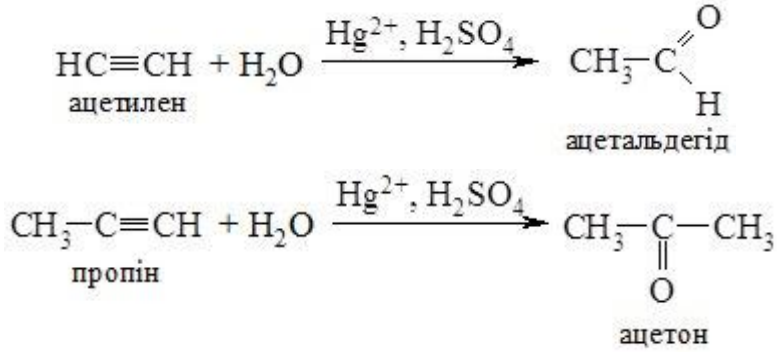
Для кетонів, крім того, характерна ізомерія, зумовлена положенням карбонільної групи.

2. Способи добування оксосполук

1. Окиснення спиртів. Первинні спирти окиснюються до альдегідів, а вторинні – до кетонів.

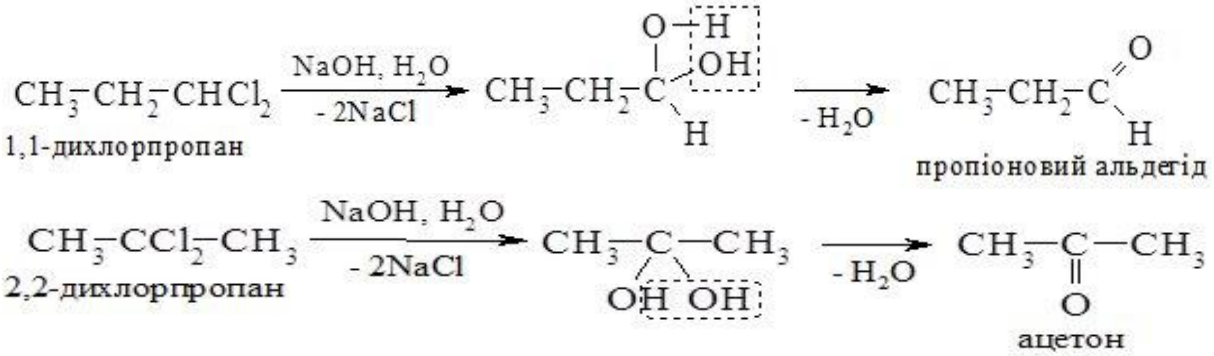


2. Гідратація алкінів (реакція Кучерова). З ацетилену в умовах реакції утворюється ацетальдегід, всі інші алкіни дають кетони:



Гідратацією ацетилену в промисловості одержують оцтовий альдегід, а з нього відновленням – етиловий спирт; окисненням – оцтову кислоту.

3. Гідроліз дигалогеналканів. При гідролізі дигалогеналканів з атомами галогену біля первинного атома карбону утворюються альдегіди, а біля вторинного – кетони. Особливо легко гідроліз відбувається в лужному середовищі:



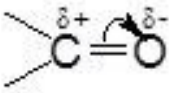
4. Оксосинтез. У промисловості альдегіди одержують взаємодією алкенів з карбон (II) оксидом, воднем при підвищених температурі та тиску в присутності платинового або кобальтового каталізаторів. Зазвичай утворюється суміш ізомерів.

3. Фізичні та хімічні властивості

Мурашиний альдегід – газ, нижчі альдегіди і кетони – леткі рідини. Альдегіди і кетони добре розчиняються в органічних розчинниках, нижчі – розчинні у воді. Більшість альдегідів і кетонів мають характерний запах. Альдегіди, що містять 8–12 атомів карбону – пахучі речовини, їх використовують у парфумерії.

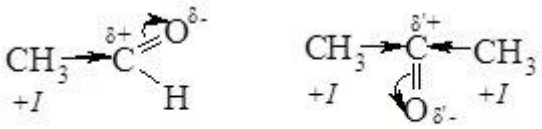
Хімічні властивості альдегідів та кетонів визначаються наявністю в їх складі карбонільної групи.

Атоми карбону та оксигену в карбонільній групі перебувають у стані sp^2-гібридизації і зв'язані подвійним зв'язком, який складається з s- та p-зв'язків. Атом оксигену, як більш електронегативний, зміщує на себе електронну густину подвійного зв'язку. Внаслідок цього на атомі карбону утворюється частковий позитивний (δ+), а на атомі оксигену частковий негативний заряд (δ–):



Завдяки такій поляризації карбонільної групи альдегіди і кетони є високореакційноздатними сполуками і вступають у реакції приєднання з реагентами, що мають неподілену пару електронів, або молекули яких містять атом з підвищеною електронною густиною або атом з негативним зарядом. Реакція починається з атаки атома карбону карбонільної групи. Тому реакційна здатність карбонільних сполук у реакціях приєднання визначається величиною часткового позитивного заряду (δ+) на атомі карбону C=O-групи: чим він більший, тим вища їх реакційна здатність.

Альдегіди, як правило, більш реакційноздатні, ніж кетони. Алкільні радикали за рахунок +*I*-ефекту зміщують електронну густину у бік C=O-групи, зменшуючи позитивний заряд на атомі карбону карбонільної групи. Наявність у молекулі кетону двох алкільних груп біля карбонільної групи веде до більшого зниження величини позитивного заряду, ніж у молекулі альдегіду.



δ+ > δ'+

Усі реакції альдегідів та кетонів можна умовно поділити на групи:

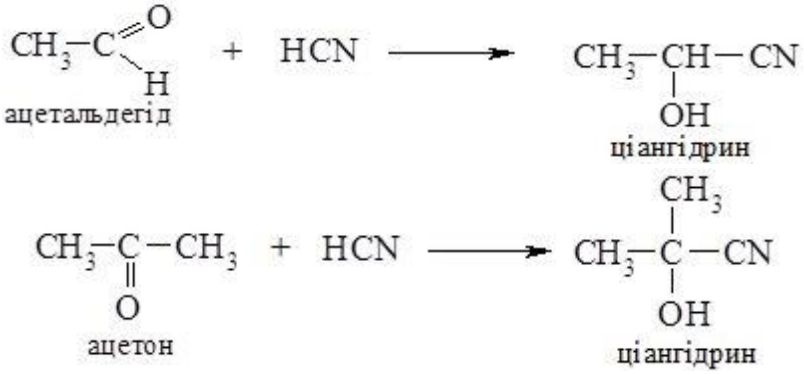
– реакції приєднання;

– реакції окиснення і відновлення;

– реакції полімеризації.

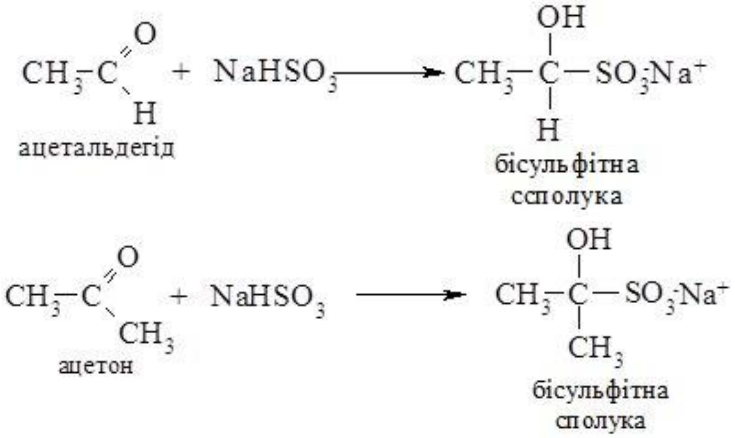
Реакції приєднання

1. Приєднання синільної кислоти відбувається по карбонільній групі альдегідів або кетонів з утворення ціангідринів (гідроксинітрилів).



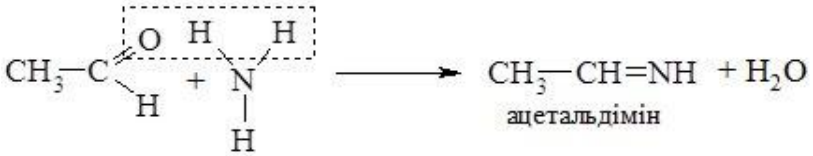
Реакція прискорюється в присутності основи; утворені ціангідрини використовують у синтезі гідрокси- та амінокислоти.

2. *Приєднання натрій гідроген сульфіту* до альдегідів і найпростіших кетонів веде до утворення “бісульфітних сполук”. Реакція проходить без каталізатора.

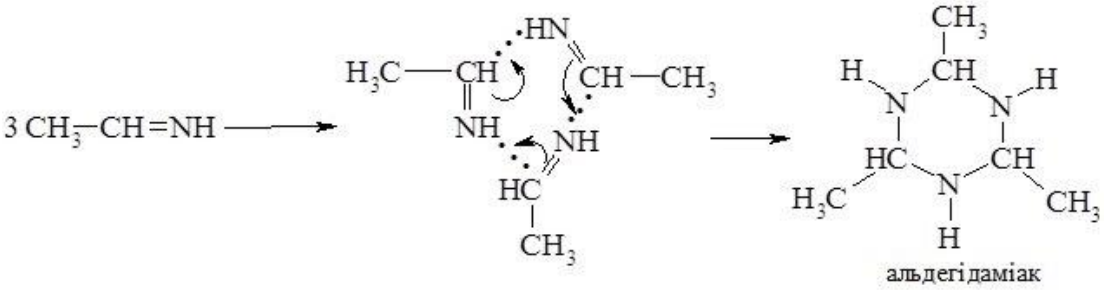


Бісульфітні сполуки погано розчинні у воді, тому ця реакція є якісною на карбонільну групу, також її використовують для виділення і очищення альдегідів і кетонів.

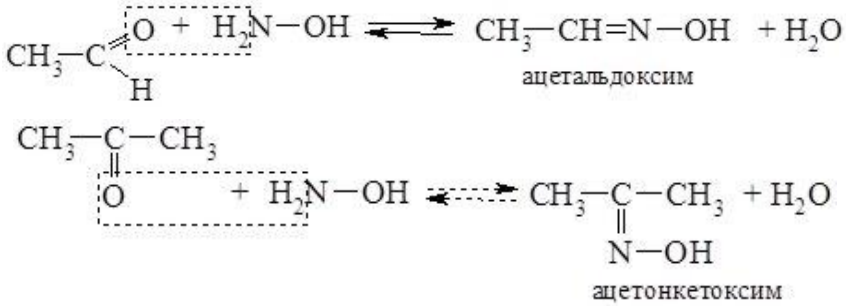
3. При *взаємодії з амоніаком* альдегіди утворюють альдіміни.



Альдіміни – нестійкі сполуки, вони самовільно полімеризуються (циклізуються). Три молекули ацетальдіміну самовільно циклізуються з утворенням альдегідаміаку:



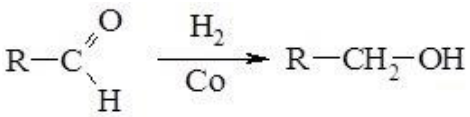
4. При *взаємодії карбонільних сполук з гідроксиламіном* (NH_2OH) утворюються оксими, у випадку *альдегідів – альдоксими, кетонів – кетоксими*.



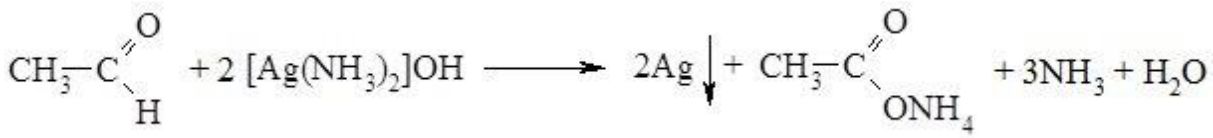
Альдоксими і кетоксими – тверді кристалічні речовини з чіткими температурами плавлення, реакцію їх утворення використовують для виділення та ідентифікації альдегідів і кетонів.

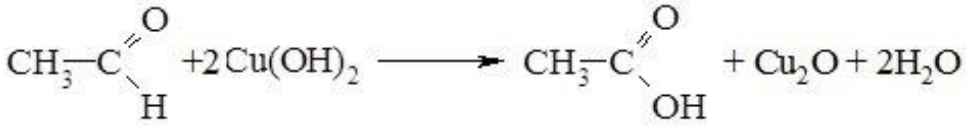
Реакції відновлення та окиснення

1. Реакції відновлення альдегідів та кетонів широко застосовують для одержання спиртів (альдегіди відновлюються до первинних, а кетони – до вторинних спиртів). У промисловості проводять гідрування карбонільних сполук у присутності каталітичних кількостей кобальту, нікелю або платини:



2. Окиснення альдегідів та кетонів відбувається по-різному. Альдегіди легко окиснюються, навіть при дії слабких окисників (Ag^{+}, Cu^{+}), вони перетворюються в карбонові кислоти:



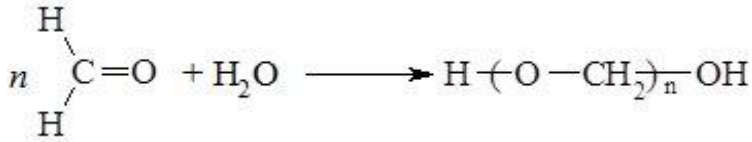


Реакцію окиснення альдегідів амоніачним розчином аргентум (I) оксиду називають реакцією “срібного дзеркала”. Іон Аргентуму в цій реакції відновлюється до вільного металу, яке виділяється у вигляді дзеркала на стінках пробірки.

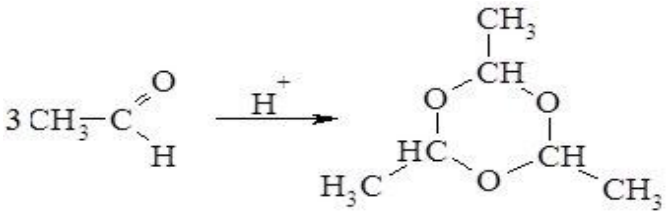
Окиснення кетонів відбувається лише сильними окисниками – калій перманганатом або дихроматом, реакція супроводжується розривом зв’язків С-С у молекулі кетону.

Реакції полімеризації

Альдегіди, на відміну від кетонів, здатні полімеризуватися. Процес проходить за звичайних умов і прискорюється кислотами. Полімеризація формальдегіду проходить з утворенням полімеру лінійної структури:



Полімеризація ацетальдегіду за наявності слідів сульфатної кислоти веде до утворення циклічного продукту – тримеру – паральдегіду:



паральдегід

Питання для самоконтролю

1. Яку речовину окислюють для одержання альдегіду:

а) C_2H_6;

б) CH_3COH;

в) CH_3COOH;

г) CH_3OH.

2. У якому альдегіді є радикал $–C_5H_{11}$:

а) $C_6H_{12}O$;

б) $C_5H_{10}O$;

в) $C_7H_{14}O$;

г) $C_4H_{18}O$.

3. Вкажіть формулу гексаналю:

а) $C_6H_{13}COH$;

б) $C_5H_{11}COH$;

в) $C_5H_{11}COOH$;

г) $C_6H_{13}COOH$;

4. Для відновлення альдегіду у первинний спирт проводять реакцію:

а) $HCOH+O_2 \rightarrow CO_2+H_2O$;

б) $HCOH+H2 \rightarrow CH_3OH$;

в) $HCOH+Ag_2O \rightarrow HCOOH+2Ag$;

г) $CH_3OH+CuO \rightarrow HCOH+Cu+H_2O$;

5. Який об’єм метаналю був спалений, якщо одержано 90 грам води за нормальних умов? (провести розрахунки):

а) 224 л;

б) 448 л;

в) 112 л;

г) 56 л;

д) 22,4л;

е) 44,8 л.

6. Яка маса метаналю була спалена, якщо необхідно 112 літрів кисню за нормальних умов? (провести розрахунки)

а) 30 г;

б) 15 г;

в) 300 г;

г) 150 г;

д) 60 г;

е) 600 г.

7. Написати та назвати ізомери для гексаналю та гексанону.

2.9. Карбонові кислоти

План

1. Монокарбонові кислоти та їх похідні.
2. Дикарбонові кислоти.
3. Карбонові кислоти ароматичного ряду.

1. Монокарбонові кислоти та їх похідні

Карбоновими кислотами називаються органічні сполуки, в молекулах яких містяться одна або кілька карбоксильних груп – COOH, сполучених з вуглеводневим радикалом. У мурашиній кислоті –COOH група з'єднана з атомом водню. Карбоксильна група складається з карбонільної >CO і гідроксильної – OH.

Загальна формула карбонових кислот R–COOH, де R – вуглеводневий радикал.

Класифікація. За числом карбоксильних груп у молекулі розрізняють одноосновні – монокарбонові кислоти, двоосновні – дикарбонові тощо. Залежно від природи вуглеводневого радикалу існують різні гомологічні ряди кислот: аліфатичні насичені (алканові) з загальною формулою $C_nH_{2n+1}COOH$, ненасичені алкенові $C_nH_{2n-1}COOH$ та алкінові $C_nH_{2n-3}COOH$ і ароматичні – аренові $R–C_6H_4–COOH$.

За міжнародною номенклатурою назва кислоти утворюється з назви відповідного вуглеводню і закінчення –ова з урахуванням атома вуглецю карбоксильної групи.

Для позначення положення замісників у вуглеводневому ланцюгу, крім цифр, вживають також літери грецького алфавіту. Часто користуються тривіальними назвами кислот (мурашина, оцтова, масляна, щавлева, молочна, винна, лимонна та ін.).

Систематичні назви карбонових кислот утворюються шляхом додавання закінчення -*ова* і слова *кислота*.

У таблиці 2.4 подані тривіальні та систематичні назви монокарбонових кислот

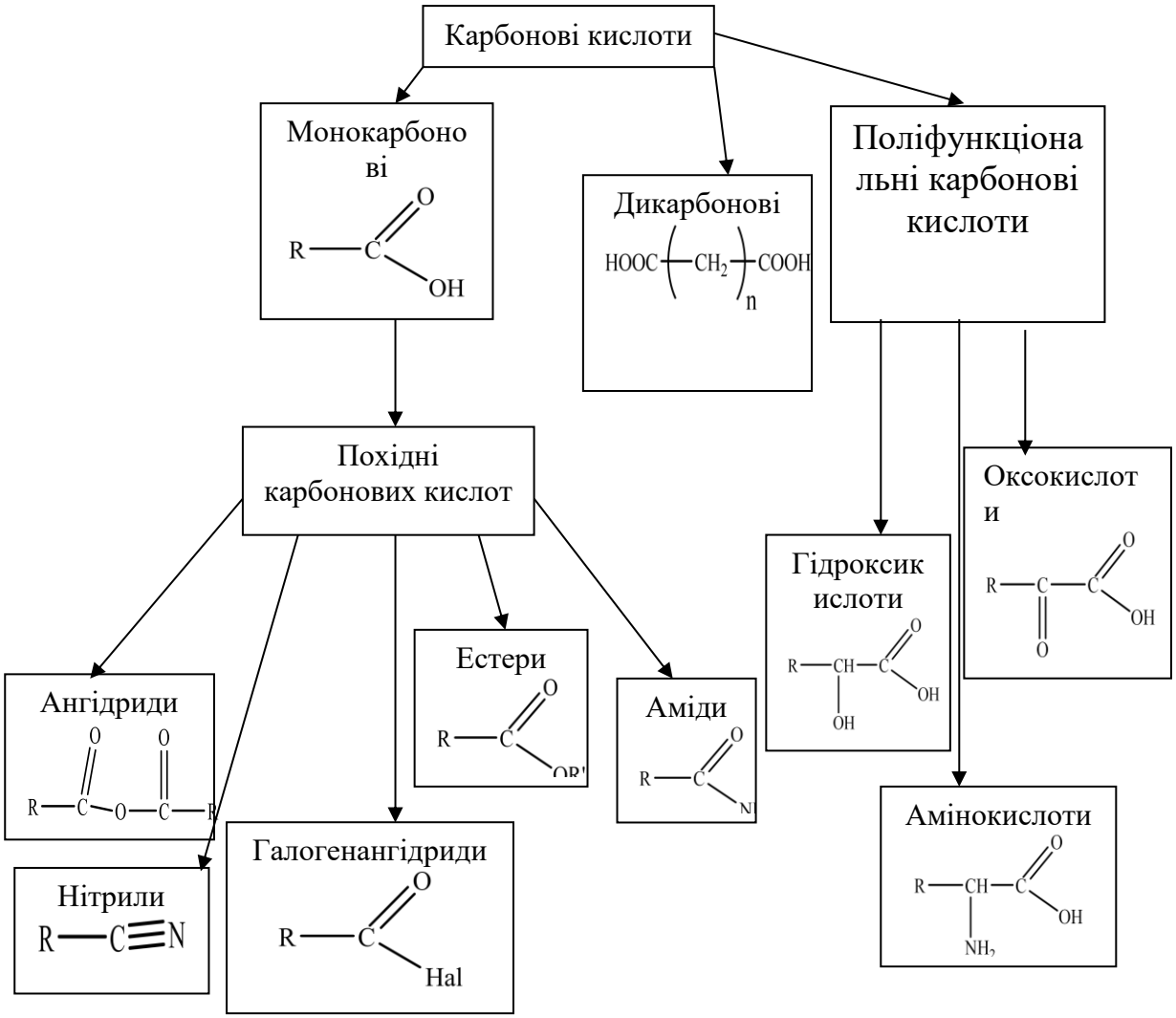


Рис. 2.7. Класифікація карбонових кислот та їх похідних

Таблиця 2.4

Тривіальні та систематичні назви монокарбонових кислот

Формула	Тривіальна назва	Систематична назва
$HCOOH$	мурашина кислота	метанова кислота
CH_3COOH	оцтова кислота	етанова кислота
C_2H_5COOH	пропіонова кислота	пропанова кислота
C_3H_7COOH	масляна кислота	бутанова кислота
C_4H_9COOH	валеріанова кислота	пентанова кислота
$C_5H_{11}COOH$	капронова кислота	гексанова кислота
$C_6H_{13}COOH$	енантова кислота	гептанова кислота
$C_{11}H_{23}COOH$	лауринова кислота	додеканова кислота
$C_{15}H_{31}COOH$	пальмітинова кислота	гексадеканова кислота
$C_{17}H_{35}COOH$	стеаринова кислота	октадеканова кислота

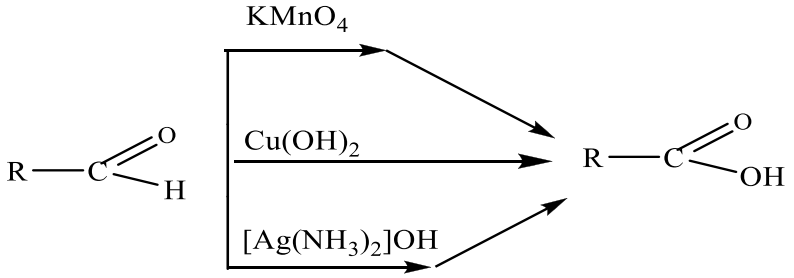
Фізичні властивості карбонових кислот. Карбонові кислоти є надзвичайно поширеними у природі органічними сполуками і виконують різноманітні функції в живих організмах.

Мурашина кислота міститься в мурашках, кропиві і хвої ялини. Опік кропивою – це результат подразнювальної дії мурашиної кислоти. Масляна (бутанова) кислота входить до складу згірклого масла, а валеріанова (пентанова) міститься в коренях валеріани.

Серед карбонових кислот немає газоподібних речовин. Нижчі члени ряду – безбарвні рідини, з різким запахом, добре розчинні у воді. Збільшення молекулярної маси обумовлює зниження розчинності у воді карбонових кислот. Вищі карбонові кислоти, починаючи з пальмітинової – тверді речовини, мають слабкий запах стеарину або взагалі без запаху, нерозчинні у воді. Температури кипіння карбонових кислот із збільшенням кількості атомів карбону зростає і вища, ніж у відповідних спиртів.

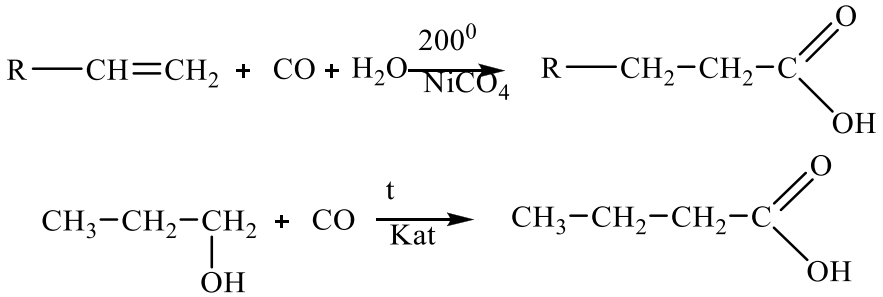
Методи одержання

1. Окислення алканів, спиртів, альдегідів, кетонів:

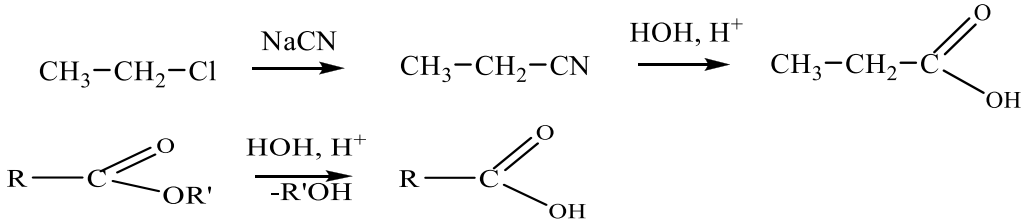


якісна реакція проба Толленса або реакція сріблого дзеркала

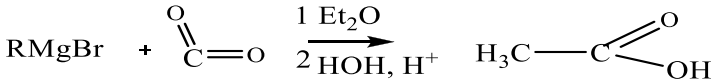
2. Оксосинтез із спиртів



3. Реакції, засновані на гідролізі



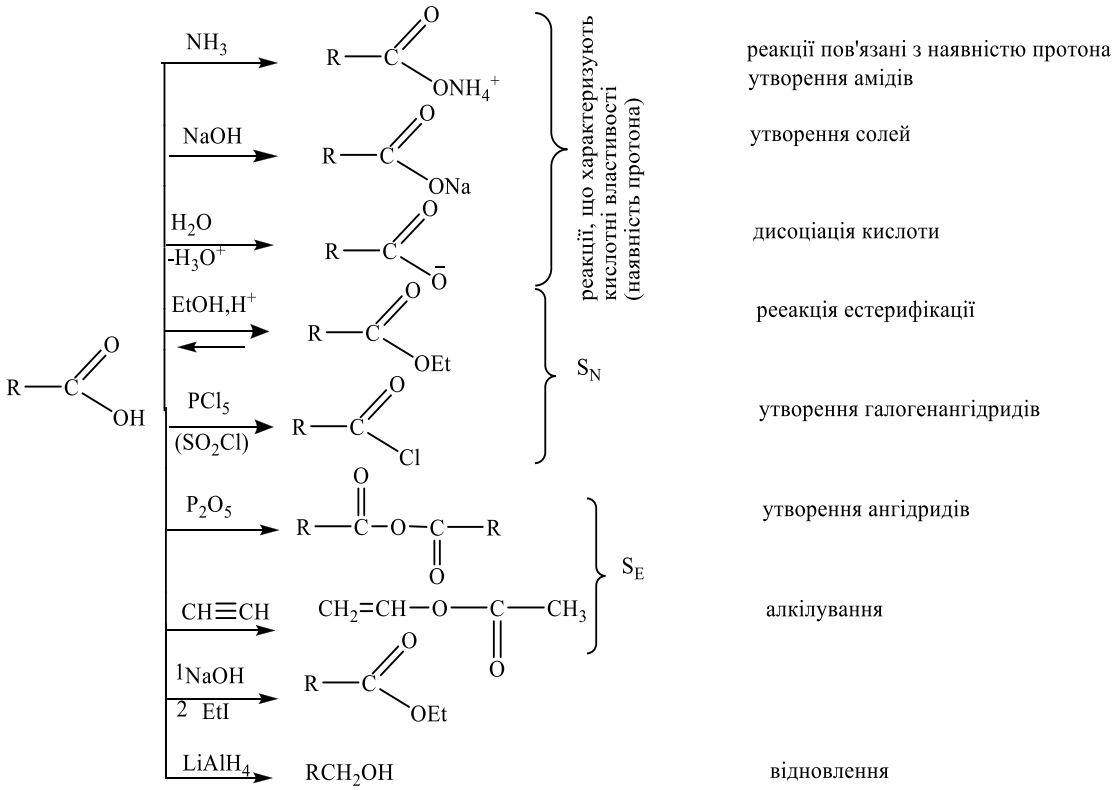
4. Карбоксилювання металоорганічних сполук:



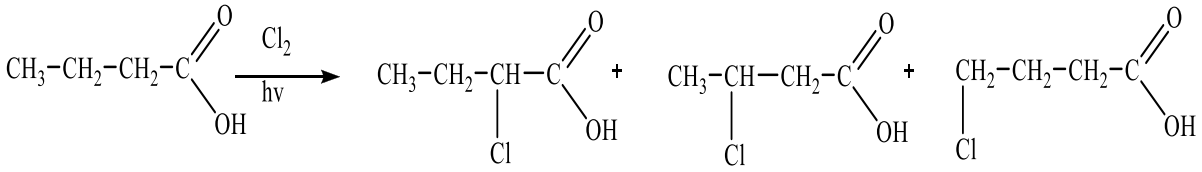
Хімічні властивості

Характерні реакції:

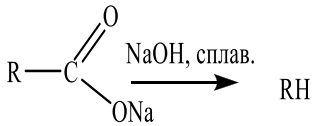
1. Пов’язані з наявністю протона.
2. S_N біля атома С карбонільної групи.
3. Обумовлені основністю (нуклеофільністю) гідроксильної групи (-ОН).
4. Заміщення у вуглеводневому радикалі.



перетворення в алкільній групі



декарбоксилювання



2. Дикарбонові кислоти

Дикарбоновими називаються кислоти, які мають дві функціональні групи СООН.

HOOC-COOH – щавлева

$HOOCCH_2COOH$ – малонова

$HOOC(CH_2)_2COOH$ – бурштинова

$HOOC(CH_2)_3COOH$ – глутарова

$HOOC(CH_2)_4COOH$ – адипінова

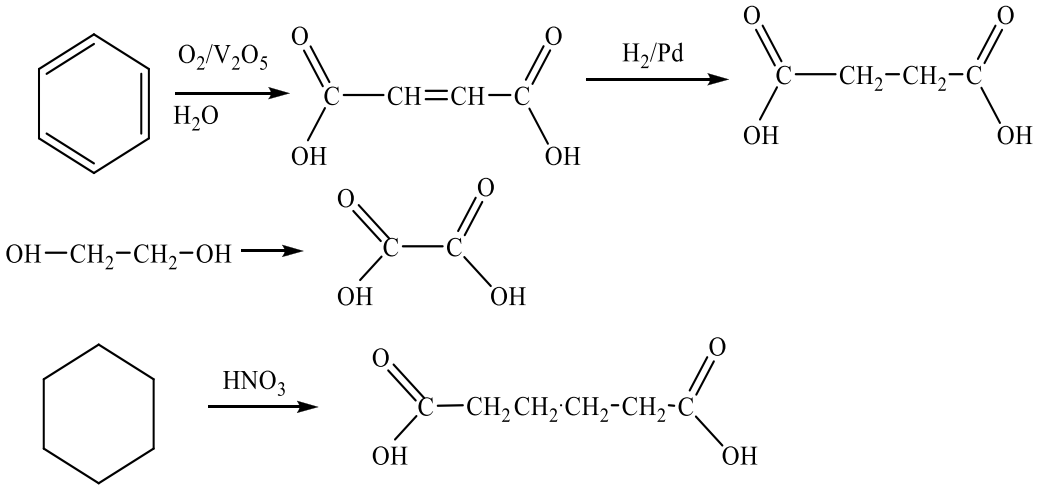
$HOOC(CH_2)_5COOH$ – пімелінова

$HOOC(CH_2)_6COOH$ – пробкова

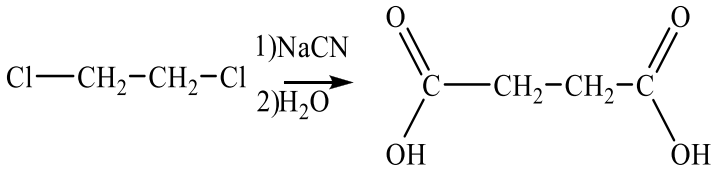
$HOOC(CH_2)_7COOH$ – аделаінова

Методи одержання

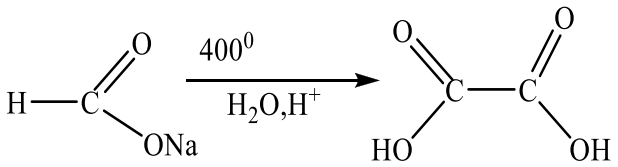
1. Окислення алкенів, аренів, гліколей, діальдегідів:



2. Гідроліз динітрилів та тригалогенідів:



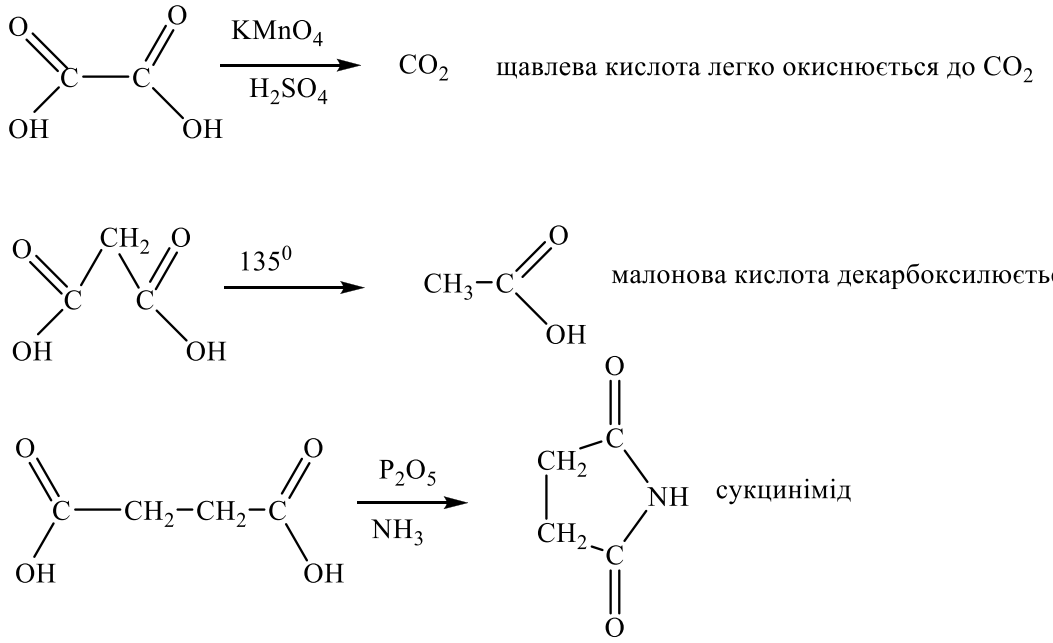
3. Щавлеву кислоту отримують з форміату натрію:



Хімічні властивості

Для карбонових кислот характерні реакції монокарбонових кислот.

Специфічні реакції дикарбонових кислот:



3. Карбонові кислоти ароматичного ряду

Ароматичними карбоновими кислотами називаються похідні бензолу, що містять карбоксильні групи, безпосередньо пов'язані з ароматичним ядром. За кількістю карбоксильних груп ароматичні кислоти поділяються на одно-, двохосновні тощо. Назва кислоти проводиться від ароматичного вуглеводню (бензойна кислота, *п-толуіловая* кислота).

Способи отримання

1. Окиснення ароматичних вуглеводнів.

Для синтезу ароматичних кислот найбільш підходять метильні гомологи бензолу, радикально-ланцюгове окиснення яких протікає через стадії первинного гідропероксиду і альдегіду:

$$ArCH_3 + O_2 \rightarrow ArCH_2\text{-}OH \rightarrow ArCHO + O_2 \rightarrow ArCOOH$$

Рідиннофазне окиснення метилбензолів киснем повітря в промисловості отримують моно- і дикарбонові ароматичні кислоти.

2. Окислення спиртів, альдегідів і кетонів.

Ароматичні спирти, альдегіди і кетони окислюються легше, ніж вуглеводні. Окислення зазвичай ведуть за допомогою гіпохлоритів за схемою:

$$C_6H_5\text{-}CO\text{-}CH_3 + 4\ NaOCl \rightarrow C_6H_5\text{-}COOH + NaCl + H_2O + CO_2\uparrow$$

3. Гідроліз галогенпохідних.

Цей спосіб широко застосовується в техніці.

$$C_6H_5CCl_3 + 2\ H_2O \rightarrow C_6H_5COOH + 3\ HCl.$$

При хлоруванні толуолу отримують три види галогенпохідних: хлористий бензил для виробництва бензилового спирту; хлористий бензиліден – для отримання бензальдегіду; бензотрихлорид переробляється на бензойну кислоту.

4. Синтез Гриньяра.

$$C_6H_5Li + CO_2 \rightarrow C_6H_5COOLi + LiBr.$$

Хімічні властивості

У водних розчинах монокарбонові кислоти виявляють більшу ступінь дисоціації, ніж аліфатичні кислоти ($K_{а\ бензойна\ к\text{-}та}$ = 6,6 × 10 $^{-5,}$ $K_{а\ оцтова\ к\text{-}та}$ = 1,8 × 10^{-5}). Велика ступінь дисоціації бензойної кислоти обумовлена електрофільним характером бензольного кільця:

Кислотність ароматичних кислот майже не залежить від резонансних ефектів.

Ароматичні кислоти вступають у всі ті реакції, які властиві і кислот жирного ряду. За рахунок карбоксильної групи утворюються різні похідні кислот: дією кислот на луги і карбонати виходять *солі, ефіри* – нагріванням суміші кислоти і спирту у присутності мінеральної кислоти.

Якщо заступників в *ортоположенні* немає, то етерифікація карбоксильної групи відбувається так само легко, як і у випадку аліфатичних кислот. Якщо одне з *ортоположень* заміщено, то швидкість етерифікації сильно зменшується, а якщо зайняті обидва *ортоположення,* то етерифікація не йде.

Ефіри *ортозаміщених* бензойних кислот можуть бути приготовані при реакції срібних солей з галогеналканами. Вони ніяк не піддаються гідролізу. Таке явище має назву *просторових (сферичних) утруднень.* Групи, більші, ніж водень, такою мірою заповнюють простір навколо вуглецевого атома карбоксильної

групи, що ускладнює перехід у проміжний стан при утворенні або омиленні ефіру.

Хлорангидріди виходять дією на кислоти хлористого тіоніл або п'ятихлористого фосфору:

$C_6H_5COOH + SOCl_2 \rightarrow C_6H_5COCl + HCl + SO_2.$

Ангідриди одержують перегонкою суміші кислоти з оцтовим ангідридом або дією хлорангідридів на солі:

$C_6H_5COCl + NaOOCC_6H_5 \rightarrow (C_6H_5CO)_2O + 2\ NaCl.$

При сплаві солі ароматичної карбонової кислоти з лугом карбоксильна група заміщується на водень:

$C_6H_5COONa + NaOH \rightarrow ArH + Na_2CO_3.$

Найважливіші представники:

1. Бензойна кислота. Основними способами отримання бензойної кислоти є окислення толуолу та декарбоксилювання фталевої кислоти. Застосовується як консервант у харчовій промисловості внаслідок сильної антисептичної дії, а також у виробництві барвників та запашних речовин. Важливим похідним бензойної кислоти є її хлорангідриду – *хлористий бензоїл.* Це рідина з характерним запахом і сильною лакриматорною дією.

2. *П-трет-Бутилбензойна* кислота виходить у промислових масштабах окисленням *трет-бутилтолуола* у присутності розчинної солі кобальту як каталізатор. Застосовується у виробництві поліефірних смол.

Дикарбонові ароматичні кислоти

Відомо три бензолдікарбонових кислоти: ***фталева*** *(о-ізомер),* ***ізофталевої*** *(м-ізомер)* і ***терефталева*** *(п-ізомер).* Терефталева кислота є кристалічною речовиною *($T_{возг.}$* 300 ^{o} С), порівняно з ізомерними кислотами найменш розчинна у воді і органічних рідинах. Терефталева кислота і її диметиловий ефір відіграють важливу роль у виробництві синтетичного волокна *лавсан (терилен)* – продукту їх поліконденсації з етиленгліколем. Терефталеву кислоту отримують окисленням *п-ксилолу.*

Ізофталеву кислоту застосовують для виробництва поліефірів. Її отримують аналогічно терефталевій кислоті – рідиннофазного окиснення *м-ксилолу.*

Питання для самоконтролю

1. Які речовини відносять до карбонових кислот? Напишіть загальну структурну та молекулярну формули насичених одноосновних та двоосновних карбонових кислот.

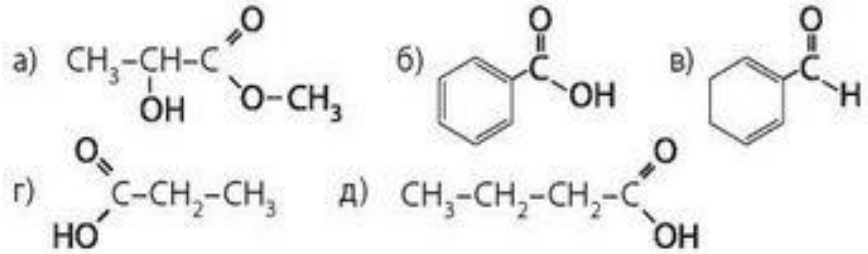
2. Як утворюються назви карбонових кислот за систематичною номенклатурою?

3. Порівняйте загальні формули альдегідів і карбонових кислот. Що в них спільного, а що відмінного?

4. Охарактеризуйте фізичні властивості та біологічну роль карбонових кислот. Декарбонові кислоти трапляються в природі? Наведіть приклади.

Завдання для засвоєння матеріалу.

5. Речовини, з якими формулами є: а) одноосновними карбоновими кислотами; б) насиченими одноосновними карбоновими кислотами?

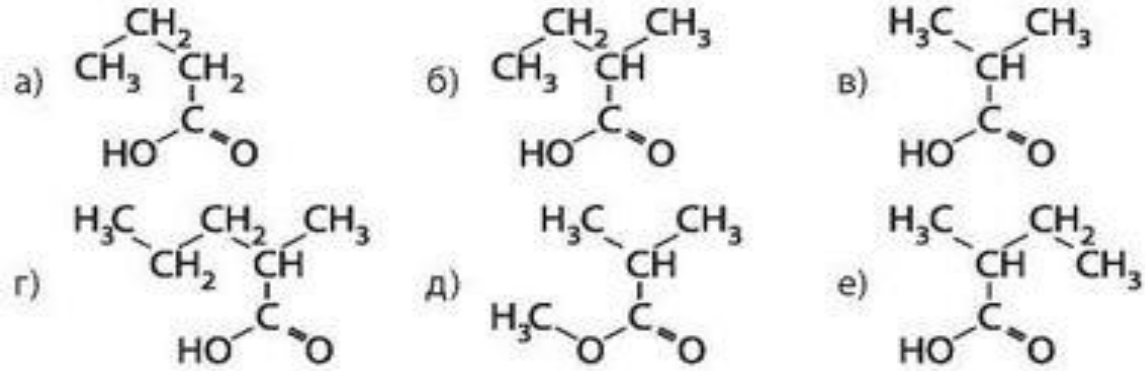


6. Складіть усі можливі структурні формули карбонових кислот зі складом:

а) $C_5H_{10}O_2$;

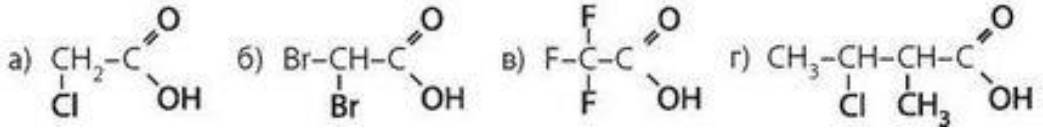
б) $C_6H_{12}O_2$.

7. Серед наведених формул речовин визначте формули гомологів та ізомерів:



8. Класифікуйте за всіма ознаками карбонові кислоти, формули яких наведено в підрозділі «Поширеність карбонових кислот у природі».

9. Складіть назви кислот за систематичною номенклатурою:



10. Формули солей утворюються з формул кислот заміною атомів гідрогену (у випадку з карбоновими кислотами атома гідрогену карбоксильної групи). Складіть молекулярні формули солей з натрієм для всіх кислот із таблиці 11, дайте їм традиційні назви та за систематичною номенклатурою.

11. Певна органічна речовина складається з карбону, гідрогену та оксигену. Масова частка карбону в ній становить 60 %, а гідрогену – 8 %. Відносна густина випарів цієї речовини за воднем дорівнює 50. Визначте молекулярну формулу цієї речовини.

12. Визначте молекулярну формулу речовини з масовими частками карбону 40 %, гідрогену 6,66 %, оксигену 53,34 %. Відносна густина її випарів за воднем дорівнює 30.

13. Визначте молекулярну формулу насиченої одноосновної кислоти з молярною масою 130 г/моль.

15. Виконайте перетворення:

$C \rightarrow CH_4 \rightarrow CH_3I \rightarrow CH_3\text{-}CH_3 \rightarrow C_2H_4 \rightarrow C_2H_2 \rightarrow C_6H_6 \rightarrow C_6H_5Br \rightarrow C_6H_5\text{-}C_2H_5 \rightarrow C_6H_5\text{-}COOH$.

16. Поясніть причину зміни розчинності у воді, температур плавлення й кипіння в гомологічних рядах карбонових кислот: одноосновних, двоосновних та ароматичних.

2.10. Естери. Жири

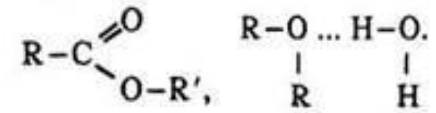
План

1. Естери.
2. Жири.

1. Естери

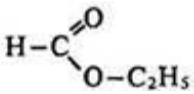
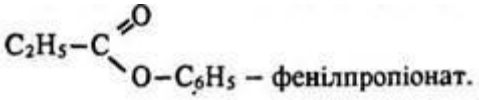
Естери – це похідні кисневмісних кислот, у яких гідроксигрупи кислоти заміщені залишками спирту або фенолу.

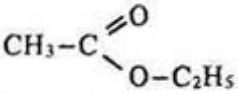
Загальна формула естерів органічних кислот:



де R, R` – вуглеводневі радикали.

Розрізняють естери органічних та мінеральних кислот (азотної, сірчаної, фосфорної тощо). Серед естерів дво- чи багатоосновних кислот є кислі та середні.

Вживається ще така загальна назва естерів – складні ефіри. Назви естерів походять від назв кислот і спиртів (або фенолів). Так, естер з формулою  має назви етилметаноат, етилформіат, етиловий ефір форміатної (мурашиної, метанової) кислоти, мурашиноетиловий ефір, з формулами $C_2H_5–O–SO_3H$ і $C_2H_5–O–SO_2–O–C_2H_5$ – етилгідрогенсульфат і диетилсульфат, з формулою  – фенілпропіонат.

Для естерів характерна ізомерія кислотних та вуглеводневих радикалів, а також міжкласова – з карбоновими кислотами. Так, ізомером етилетанату  є бутанова кислота $C_3H_7–COOH$.

Молекули естерів складаються з двох структурних елементів – радикалів кислоти та спирту (чи фенолу). Атом кисню, що їх з’єднує, походить від спирту (або фенолу).

Естери поширені в природі. Багато з них входить до складу ефірних масел і обумовлює приємний запах квітів, плодів і ягід.

Естери триатомного спирту гліцерину та вищих жирних кислот є основою жирів, а вищих одноатомних спиртів та монокарбонових жирних кислот – воску та спермацету.

Естери нижчих карбонових кислот і спиртів – безбарвні леткі рідини з приємним фруктовим запахом. Оцтово-ізоаміловий естер має запах груші, масляно-бутиловий – ананасу. Естери мінеральних кислот – маслянисті рідини з приємним запахом, вищих спиртів і вищих карбонових кислот – тверді речовини, що майже не мають запаху. Вони малорозчинні у воді і добре – у спирті та інших органічних розчинниках.

Температури плавлення та кипіння естерів нижчих спиртів менші, ніж у відповідних кислот.

Хімічні властивості. Найважливішою хімічною властивістю сестерів є їх взаємодія з водою – гідроліз або омилення. Якщо естер, наприклад оцтово-етиловий, нагрівати з водою за наявності неорганічної кислоти (або лугу), утворюються оцтова кислота (чи її сіль) та етиловий спирт:

$$CH_3-C(=O)-O-C_2H_5 + H_2O \xrightleftharpoons{H^+} CH_3-C(=O)-OH + C_2H_5OH.$$

Гідроліз естерів – процес, протилежний реакції етерифікації:

$$R-C(=O)-OH + HO-R' \rightleftarrows R-C(=O)-O-R', + H_2O.$$

Щоб змістити рівновагу праворуч, точно в бік утворення естеру, треба за принципом Ле Шательє взяти в надлишку вихідну кислоту або спирт, відігнати естер, що утворюється, або видалити воду. Луг необоротно зміщує рівновагу в бік гідролізу, оскільки зв’язує кислоту, утворюючи сіль:

$$CH_3-C(=O)-O-C_2H_5 + NaOH \rightleftarrows CH_3-C(=O)-ONa + C_2H_5OH.$$

Одержання. Природні естери екстрагують з рослин органічними розчинниками. Промисловий спосіб їх добування базується на реакції етерифікації:

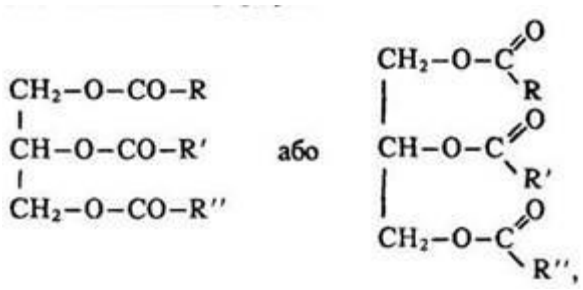
$$R-C(=O)-\boxed{OH + H}-O-R, \rightleftarrows R-C(=O)-O-R, + H_2O.$$

Слід пам’ятати, що в цій реакції вода утворюється з гідроксигрупи кислоти та атома водню спирту.

Естери застосовують як розчинники у харчовій промисловості (для приготування фруктових есенцій), косметиці, медицині (ізоамілнітрат, етилнітрат).

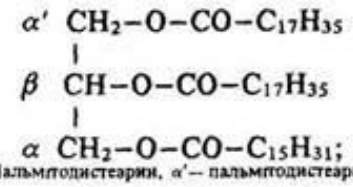
2. Жири

Жири – це повні естери триатомного спирту гліцерину та вищих жирних (аліфатичних) монокарбонових кислот. Їх загальна формула:

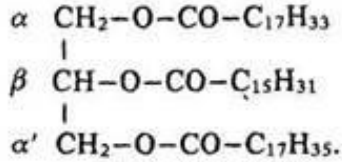


де R, R` і R” – радикали алканових і алкенових кислот з нерозгалуженим ланцюгом. Найчастіше це радикали стеаринової $C_{17}H_{35}COOH$ ($CH_3–(CH_2)_{16}–COOH$), пальмітинової $C_{15}H_{31}COOH$ ($CH_3–(CH_2)_{14}–COOH$) і олеїнової $C_{17}H_{33}COOH$ ($CH_3–(CH_2)_7–CH=CH–(CH_2)_7–COOH$) кислот.

Вживається ще така загальна назва жирів – тригліцериди. Назви жирів походять від назв кислот. Положення залишків кислот позначаються буквами грецького алфавіту:



α – Пальмітодистеарин, α′ – пальмітодистеарат гліцерину



α – Олео-β-пальмітостеарин

У тригліцеринів спостерігається ізомерія положення кислотних залишків, що позначається буквами грецького алфавіту.

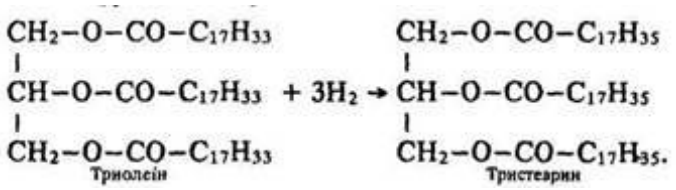
Жири входять до складу рослинних і тваринних організмів. У тварин жири містяться у підшкірній тканині та молоці, у рослин вони накопичуються в пледах, зерні.

Крім тригліцеридів, до складу природних жирів входять різні домішки: вільні жирні кислоти, моно- та дигліцериди, вітаміни тощо.

Жири бувають тверді та рідкі. Тверді утворені алкановими кислотами, рідкі – алкеновими. Жири тваринного походження є переважно твердими речовинами (овечий, яловичий), рослинного походження – рідкими (кукурудзяна, маслинова, соєва, соняшникова олії). Жири, як правило, легші за воду, не розчиняються в ній, але утворюють емульсії, добре розчиняються в органічних розчинниках (ефірі, бензолі, бензині тощо). Жири утримують і легко поглинають пахучі речовини. Ця властивість використовується для добування пахучих речовин з квітів. Температура плавлення жирів чітко не визначена, оскільки вони не мають постійного складу.

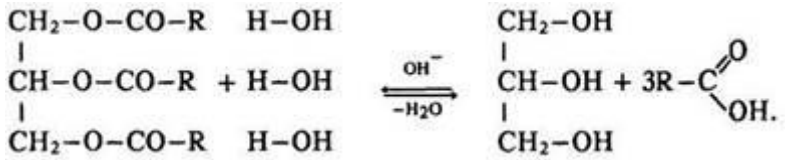
Хімічні властивості

Гідрування. Чисті тригліцериди, особливо утворені алкановими кислотами, – хімічно досить інертні. Тригліцериди, що є похідними алкенових кислот, вступають у реакції, характерні для ненасичених сполук, наприклад, у реакцію гідрування (гідрогенізації):



На реакції гідрогенізації базується спосіб перетворення рідких жирів на тверді, який застосовується в промисловості для виготовлення маргарину.

Гідроліз. Жири, як і всі естери, під час нагрівання за наявності каталізаторів (оксидів магнію, кальцію, цинку, кислот) вступають у реакцію гідролізу – омилюються:



Ця реакція є оборотною. Для зміщення рівноваги праворуч – у бік утворення гліцерину та карбонової кислоти додають луг.

Реакцію гідролізу жирів використовують у промисловості для добування гліцерину, карбонових кислот, мила.

Окиснення. Природні жири під час зберігання на повітрі псуються, оскільки під дією активних ферментів частково розкладаються на вільні карбонові кислоти, а ненасичені жирні кислоти окислюються з утворенням альдегідів і кетонів.

Жири виділяють з рослинних і тваринних організмів. Спосіб добування жирів на основі реакції етерифікації гліцерину та жирних кислот, винайдений французьким ученим М. Бертло в 1854 р., є економічно невигідним, і тому в промисловості не застосовується.

Жири як одна з основних складових частин раціону харчування людини та тварини необхідні для забезпечення нормальної життєдіяльності. В організмі під дією ферментів вони гідролізуються, потім з продуктів гідролізу синтезуються нові жири, характерні для цього організму.

Велика кількість жирів використовується для виробництва мила, гліцерину, карбонових кислот, плівкоутворювачів (оліф, лаків), а також у фармацевтичній та косметичній промисловості.

Питання для самоконтролю

1. Що таке складні ефіри?

2. Добути етилетаноат з бутану.

3. Позначте назву жиру, якому не властива реакція гідрування:

а) триолеат;

б) тристеарат;

в) триленолеат;

г) трилінолеат.

4. Укажіть реакцію, у результаті якої здійснюється виробництво маргарину:

а) гідроліз;

б) естерифікація;

в) гідратація;

г) гідрування.

5. Аромат квітів зумовлений вмістом у них:

а) карбонових кислот;

б) альдегідів;

в) спиртів;

г) естерів.

6. Назвіть продукти реакції етерифікації:

а) C_2H_5OH;

б) CH_3CHO;

в) CH_3COOCH_3;

г) $HCOOC_2H_5$.

7. Яка хімічна формула речовини X у схемі:

жир + NaOH → мило + X

а) $C_2H_4O_2$;

б) C_2H_5OH;

в) $C_3H_8O_3$;

г) C_6H_5OH.

8. Укажіть речовини, що утворюються внаслідок гідролізу естерів:

а) спирти і карбонові кислоти;

б) альдегіди і алкени;

в) карбонові кислоти і алкіни;

г) етери і спирти.

9) Установіть послідовність утворення проміжних речовин під час перетворення метану на натрій ацетат:

а) етанол;

б) етен;

в) етин;

г) етилетаноат.

10. Обчисліть масу етанолу (г), яка необхідна для добування естеру оцтової кислоти масою 75 г, якщо масова частка від теоретично можливого виходу становить 80 %.

11. Реакцією естерифікації з етанолу масою 92 г добули етилетаноат масою 132 г. Який відносний вихід естеру?

2.11. N-вмісні органічні речовини: аміни, амінокислоти, нітросполуки, білки

План

1. Аміни.
2. Амінокислоти.
3. Нітросполуки.
4. Білки.

1. Аміни

Аміни розглядають як продукти заміщення атомів гідрогену в молекулі амоніаку на вуглеводневі радикали. Розрізняють аміни:

первинні $R–NH_2$ *вторинні* R_2NH *третинні* R_3N .

NH_3 $CH_3–NH_2$ $CH_3–NH–CH_3$ $CH_3–N(CH_3)–CH_3$

Амоніак метиламін диметиламін триметиламін

Назви аліфатичних амінів утворюють додаванням суфікса -*амін* до назви алкільної або алкільних груп, сполучених з атомом нітрогену. Складніші аміни називають за відповідним насиченим вуглеводнем, додаючи префікс *аміно-* (або *N-метиламіно-, N,N-диметиламіно-, N-етиламіно-* тощо)

$CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–NH_2$ бутиламін, 1-амінобутан;

$CH_3–NH–CH(CH_3)–CH_2–CH_3$ метил-*втор*-бутиламін, 2-(N-метиламіно-) бутан;

$CH_3–N(CH_3)–CH(CH_3)–CH_3$ диметилізопропіламін, 2-(N,N-диметиламіно)-пропан.

Ізомерія амінів залежить від положення аміногрупи у вуглеводневому ланцюгу, від кількості і будови радикалів, сполучених з атомом нітрогену.

Наприклад: ізомерами диетиламіну є метилпропіламін; пропіламін, метилетиламін і триметиламін.

Методи добування

1. Відновленням нітроалканів, добуваючи при цьому первинні аміни:

$R–NO_2 + 3H_2 \rightarrow R–NH_2 + 2H_2O$

2. Відновленням нітрилів H_2 за наявності каталізаторів Ni, Pt, Pd або натрієм у спирті. Продуктами такого відновлення є первинні аміни:

$CH_3–CH_2–C=N + 2H_2 \rightarrow CH_3–CH_2–CH_2–NH_2$.

Пропіонітрил Пропіламін

3. З амідів карбонових кислот:

$CH_3–COONH_4 \rightarrow CH_3–CONH_2 + H_2O$ (перегонка).

4. Реакція Гофмана – взаємодія галогеналканів з амоніаком. Утворюється суміш солей різних (первинних, вторинних і третинних) амінів: ($-NH_4J$)

$CH_3–J + NH_3 \rightarrow NH_4J + CH_3–NH_2$ (метиламін);

$CH_3–NH_2 + CH_3–J + NH_3 \rightarrow NH_4J + (CH_3)_2NH$ (диметиламін);

$(CH_3)_2NH + CH_3–J + NH_3 \rightarrow NH_4J + (CH_3)_3NH$ (триметиламін);

При надлишку амоніаку утворюється більшість первинних амінів.

Фізичні властивості. Метиламін, диметиламін, триметиламін – гази, інші нижчі аміни – рідини; вони мають аміачний запах і добре розчиняються у воді. Більш складні аміни – рідини із запахом зіпсованої риби.

Хімічні властивості. Атом нітрогену має вільну електронну пару. Аміни подібно до амоніаку (навіть сильніше) виявляють основні властивості і вступають у реакції як нуклеофільні реагенти. Основність поступово зростає при переході від первинних амінів до вторинних, але зменшується у третинних (це пов’язано із просторовими утрудненнями сольватування).

Первинні і вторинні аміни взаємодіють з металоорганічними сполуками, з лужними металами і утворюють солі – алкіл- і діалкіламіди:

$2R–NH_2 + 2Na \rightarrow 2R–NH– Na + H_2\uparrow$;

$2R_2NH + 2Na \rightarrow 2R_2N– Na + H_2\uparrow$.

які легко гідролізуються водою:

$R–NH– Na + HOH \rightarrow R–NH_2 + NaOH$;

$R_2NH– Na + HOH \rightarrow R_2NH + NaOH$.

Алкілування амінів – реакція з галогеналканами. Можна з первинних амінів добути вторинні, а з вторинних – третинні аміни (реакція Гофмана).

Первинні, вторинні і третинні аміни відрізняються взаємодією з азотистою кислотою (водний розчин нітриту натрію з мінеральною кислотою).

Первинні – з виділенням азоту і утворенням спиртів, алкенів.

Вторинні – утворюють N-нітрозаміни.

Третинні аміни на холоді не реагують.

Діаміни – сполуки, в молекулах яких є 2 аміногрупи. Стійкими є такі діаміни, в молекулах яких аміногрупи розміщені біля різних карбонових атомів.

Найпростіший представник NH_2– CH_2– CH_2– NH_2 1,2-діамі-ноетан

NH_2– $(CH_2)_3$– NH_2	1,3-діамінопропан	триметилендіамін;
NH_2– $(CH_2)_4$– NH_2	1,4-діамінобутан	тетраметилендіамін;
NH_2– $(CH_2)_5$– NH_2	1,5-діамінопентан	пентаметилендіамін;
NH_2– $(CH_2)_6$– NH_2	1,6-діаміногексан	гексаметилендіамін;

1,4-діамінобутан і1,5-діамінопентан відомі під назвою «трупні отрути», які утворюються при гнитті білків.

Нижчі діаміни розчинні у воді і є сильнішими основами, ніж моноаміни.

Гексаметилендіамін – один з компонентів при добуванні синтетичного волокна найлон.

Аміни ароматичного ряду

Ароматичними амінами називають сполуки, в молекулах яких аміногрупа (–NH_2, –NHR або –NR_2) безпосередньо сполучена з атомом карбону ароматичного ядра.

Похідні амоніаку. Можуть бути:

Первинні Ar–NH_2;

Вторинні Ar–NH–Ar;

Третинні Ar_3N.

Ar – ароматичний радикал: C_6H_5 – феніл, о-, м-, п- CH_3–C_6H_4 о-, м-, п- толіл.

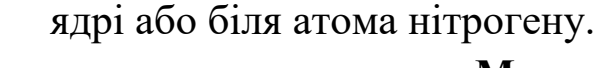
Найпростіший первинний амін $C_6H_5NH_2$ анілін, вторинний – дифеніламін $(C_6H_5)_2NH$, третинний – трифеніламін $(C_6H_5)_3N$.

Назви ароматичних амінів за систематичною номенклатурою утворюють з назви відповідного ароматичного вуглеводню і префікса *аміно*- (амінобензол, амінотолуол).

Ізомерія ароматичних амінів залежить від різного розміщення в бензольному ядрі аміногрупи відносно іншого замісника (о-, м-, п-ізомери), від положення аміногрупи в ядрі або в бічному ланцюгу, а також від положення алкільного радикала в ядрі або біля атома нітрогену.

Методи добування

1. Відновлення ароматичних нітросполук (реакція Зініна). Анілін добувають відновленням нітробензолу, використовуючи як відновник сульфід амонію:



$C_6H_5NO_2 + (NH_4)_2S \rightarrow C_6H_5NH_2 + 2H_2O + 6\,NH_3\uparrow + 3S;$

$C_6H_5NO_2 + 2Fe + 4H_2O \rightarrow C_6H_5NH_2 + Fe(OH)_3\downarrow.$

2. Галагенопохідні ароматичних вуглеводнів з надлишком амоніаку під тиском і при наявності мідних каталізаторів. (вихід аніліну – 90 %):

$C_6H_5Cl + 2NH_3 \rightarrow C_6H_5NH_2 + NH_4Cl$

о- і п-нітрохлорбензоли взаємодіють з амоніаком значно легше, ніж хлорбензол.

Ароматичні аміни – рідини або тверді речовини з характерним неприємним запахом. Дуже отруйні! У воді малорозчинні.

Хімічні властивості. За основністю Ar аміни можна розмістити в ряд:

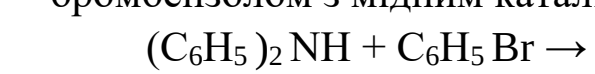
$NH_3 > C_6H_5N(Alk)_2 > C_6H_5NHAlk > C_6H_5NH_2 > (C_6H_5)_2NH > (C_6H_5)_3N.$

Чим більше атомів гідрогену заміщено на бензольні ядра, тим нижча основність такого ароматичного аміну.

1. З сильними кислотами утворюють солі, із слабкими не утворюють солей.

2. Алкілування протікає подібно до аліфатичних амінів.

3. Арилування. При нагріванні аніліну з його сіллю відбувається заміщення гідрогену аміногрупи на фенільний радикал. Утворюється вторинний Ar амін $(C_6H_5)_2NH$. Трифеніламін добувають за реакцією Ульмана – нагріванням дифеніламіну з бромбензолом з мідним каталізатором:



$(C_6H_5)_2NH + C_6H_5Br \rightarrow (C_6H_5)_3N + HBr\uparrow$

4. Анілін та інші первинні Ar аміни легко вступають у реакцію з альдегідами і утворюють кристалічні сполуки, які містять азометинову групу атомів –CH=N– (основи Шіффа).

$C_6H_5NH_2 + C_6H_5–CH=O \rightarrow C_6H_5–N=CH–C_6H_5 + H_2O$

дифенілазометин

5. З азотистою кислотою.

Первинні – утворюють солі діазонію.

Вторинні – утворюють N-нітрозаміни.

Третинні аміни утворюють Ar нітрозопохідні.

6. Вступають у реакції галогенування, нітрування, сульфування.

2. Амінокислоти

Амінокислоти – це органічні кислоти, що містять у вуглеводневому радикалі аміногрупу – NH_2. Амінокислоти є прикладом органічних речовин, які мають кілька різних функціональних груп – аміно- та карбоксильну.

Залежно від числа аміно- та карбоксигруп розрізняють такі кислоти: моноаміномонокарбонові NH_2─R─COOH;

диаміномонокарбонові $(NH_2)_2$─R─COOH;

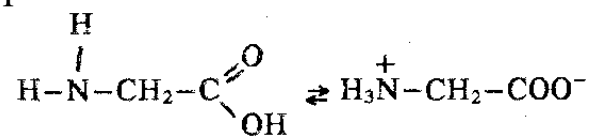
моноамінодикарбонові NH_2─R─$(COOH)_2$,

диамінодикарбонові $(NH_2)_2$─R─$(COOH)_2$.

Залежно від природи вуглеводневого радикалу розрізняють аліфатичні, ароматичні, аліциклічні та гетероциклічні амінокислоти. До складу радикалу амінокислот можуть входити різні функціональні групи: гідрокси – OH, тіо – S, тіол – SH та ін.

Багато кислот має тривіальні назви, наприклад гліцин, аланін. За міжнародною номенклатурою назви амінокислот утворюються від назв відповідних карбонових кислот з додаванням префікса аміно-.

Молекули амінокислот містять дві функціональні групи з протилежними хімічними властивостями – аміногрупу – з основними та карбоксильну – з кислотними. Ці дві групи, розміщуючись в одній молекулі, взаємодіють між собою з утворенням внутрішньої солі:



Молекула амінокислоти є біполярним іоном. Цим пояснюються фізичні та хімічні властивості амінокислот.

Амінокислоти в природі існують у вільному стані та в складі інших сполук. Подібно до того, як із молекул глюкози побудовані високомолекулярні природні вуглеводи – крохмаль та целюлоза, із молекул амінокислот утворені всі рослинні та тваринні білки. Відмінність полягає лише в тому, що у крохмалю та целюлози мономером є одна речовина – глюкоза, а до складу кожного білка входять різні амінокислоти. Білки містять 26 амінокислот, найчастіше трапляються 22 з них.

Амінокислоти відіграють важливу роль в обміні азотовмісних сполук у живих організмах. З них утворюються необхідні для життєдіяльності речовини: білки, пептиди, ферменти, гормони тощо.

Амінокислоти, які можуть синтезуватися в організмі тварин і людини з інших амінокислот або небілкових компонентів, називаються замінними (гліцин, серин, глутамінова кислота), а ті, що не синтезуються, але є необхідними для життєдіяльності – незамінними (лізин, лейцин, ізолейцин, фенілаланін). Відомо дев'ять незамінних амінокислот. Вони синтезуються лише в зелених рослинах.

Амінокислоти – це безбарвні нелеткі кристалічні, оптично активні речовини з температурами плавлення більшими, ніж в амінів і карбонових кислот, розчинні у воді. Багато з них є солодкими на смак.

Амінокислоти виявляють подвійну хімічну функцію: основну та кислотну, тобто вони є амфотерними органічними сполуками. Від неорганічних амфотерних сполук вони відрізняються тим, що їх кислотні та основні властивості обумовлені різними групами.

Кислотні властивості. За наявності лугів амінокислоти виявляють звичайні властивості кислот і утворюють солі:

$H_2N\text{-}CH_2\text{-}COOH + NaOH \rightarrow H_2N\text{-}CH_2\text{-}COONa + H_2O$.

Амінокислоти взаємодіють з металами та основними оксидами з утворенням солей.

$2H_2N\text{-}CH_2\text{-}COOH + 2Na \rightarrow 2H_2N\text{-}CH_2\text{-}COONa + H_2\uparrow$.

$H_2N\text{-}CH_2\text{-}COOH + K_2O \rightarrow H_2N\text{-}CH_2\text{-}COOK + H_2O$.

Із спиртами амінокислоти подібно до неорганічних та органічних кислот утворюють естери:

$H_2N\text{-}CH_2\text{-}COOH + CH_3OH \rightarrow H_2N\text{-}CH_2\text{-}COO\text{-}CH_3 + H_2O.$

метиламіноа

Основні властивості. Амінокислоти виявляють властивості органічних основ і з сильними мінеральними кислотами утворюють солі:

$H_2N\text{-}CH_2\text{-}COOH + HCI \rightarrow [H_3N\text{-}CH_2\text{-}COO]^+ CI.$

Поліконденсація. Для амінокислот характерні реакції поліконденсації з утворенням поліпептидів:

$H_2N\text{-}CH_2\text{-}COOH + H_2N\text{-}CH_2\text{-}COOH \rightarrow H_2N\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH_2\text{-}COOH + H_2O.$

В результаті цієї реакції утворюється група атомів $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-\overset{\overset{\displaystyle H}{|}}{N}-$, яка називається пептидною, або амідною, а зв'язок між атомами вуглецю та азоту в ній – пептидним (амідним). Речовини, які містять пептидні групи – поліпептиди.

За допомогою пептидних зв'язків залишки амінокислот сполучаються і утворюють молекули білків. Так спрощено можна уявити синтез білків, що відбувається в живих організмах.

3. Нітросполуки

Нітросполуки аліфатичного ряду. Нітросполуки – це похідні вуглеводнів, у молекулах яких міститься нітрогрупа $–NO_2$, атом нітрогену якої сполучений з атомом карбону R. З*агальна формула*: $R–NO_2$.

Атом нітрогену нітрозогрупи віддає на утворення зв'язку з оксисеном вільну пару електронів і заряджається при цьому позитивно, а оксисен – негативно. Утворюється семиполярний зв'язок. Віддалі N–O однакові (0,120 нм), кут 130^0 , що свідчить про рівноцінність обох атомів оксигену в цій групі.

За систематичною номенклатурою назву нітросполук утворюють з назви відповідного алкану, додаючи до неї префікс *нітро*-. Місцеположення нітрогрупи в молекулі зазначають цифрою.

$H_3C–NO_2$ – нітрометан; $H_3C–CH_2–CH_2–NO_2$ – 1-нітропропан; $H_3C–CH(NO_2)–CH_3$ – 2-нітропропан.

Добування

1) нітруванням алканів нітратною кислотою (в присутності конц. H_2SO_4 як водовіднімаючого агенту).

$CH_3\text{-}CH_3 + HNO_3 \rightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}NO_2 + H_2O$.

2) взаємодією йод- і бромалканів з нітритом аргентуму, застосовуючи розчинники диметилформамід (ДМФА) або диметилсульфоксид (ДМСО).

$NaBr + R–NO_2 \rightarrow R\text{-}Br + NaNO_2$

$R–Br + AgNO_2 \rightarrow R–NO_2 + AgBr\downarrow$.

Відбувається нуклеофільне заміщення атома нітрогену в галогеналкані на нітрогрупу. Первинні і вторинні галогеналкани в цій реакції утворюють нітроалкани (50-60%) і побічні продукти – ефіри азотистої кислоти:

$H_3C–CH_2–J + AgNO_2 \rightarrow H_3C–CH_2–NO_2 + AgJ\downarrow$

етилнітрит

Хлористі алкіли реагують з $AgNO_2$ повільно. Бромистий *трет*-бутил у цих умовах відщеплює бромоводень і перетворюється на ізобутилен.

Нітрогрупа спричиняє рухливість атомів гідрогену біля α-карбонового атому. Нітросполуки аліфатичного ряду – псевдокислоти, оскільки самі вони нейтральні, не мають електропровідності, але утворюють нейтральні солі лужних металів. Взаємодія нітросполук з лугами відбувається повільно (на відміну від справжніх кислот).

Характерною реакцією нітроалканів є здатність до відновлення, яке здійснюють атомарним гідрогеном, добуваючи при цьому первинні аміни:

$R–NO_2 + 3H_2 \rightarrow R–NH_2 + 2H_2O$.

Нітроалкани використовують у техніці як розчинники та як вибухові речовини, як вулканізатори в гумовій промисловості.

Нітросполуки ароматичного ряду. Ароматичними нітросполуками називають речовини, що містять нітрогрупу $–NO_2$, атом нітрогену якої сполучений з атомом карбону ароматичного

яроматичного ядра. Ароматичні нітросполуки можуть містити 1, 2 і 3 нітрогрупи.

Загальна формула: $Ar–NO_2$.

Найпростіша нітросполука – нітробензол $C_6H_5–NO_2$.

Добування

1) нітруванням ароматичної сполуки нітруючим реагентом. Найчастіше застосовують нітруючу суміш: HNO_3 і H_2SO_4. Класичний приклад – нітрування бензолу (40–50^{0}C):

$C_6H_6 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5–NO_2 + H_2O$.

Утворюється нітробензол з виходом 95 %. Реакція нітрування є необоротною.

Гомологи і похідні бензолу з електронодонорними замісниками в Ar ядрі нітруються легше, ніж сам бензол, а похідні бензолу з електроноакцепторними замісниками нітруються важче і в жорсткіших умовах, ніж бензол.

Толуол нітрується в 24 рази легше, ніж бензол, а для нітрування нітробензолу необхідно значно підвищити температуру реакційної суміші.

Під час нітрування толуолу нітруючою сумішшю при кімнатній температурі утворюється переважно *орто*- (58 %) і *пара*-нітротолуол (38 %) незначна кількість *мета*-толуолу (4 %).

Нітрування 2,4-динітротолуолу вимагає нагрівання при 110^{0}C. Утворюється 2,4,6-тринітротолуол – вибухова речовина (тротил або тол), що широко використовується у промисловості і військовій справі.

Якщо нітрування толуолу здійснювати розбавленою нітратною кислотою при 120–150^{0}C, то нітрується бічний ланцюг. Атом гідрогену метальної групи толуолу заміщується на нітрогрупу (реакція Коновалова) і утворюється фенілнітрометан:

$C_6H_5–CH_3 + HNO_3 \rightarrow C_6H_5–CH_2–NO_2 + H_2O$.

Легко нітрується фенол, з нього можна добути *орто*- і *пара*-нітрофеноли, а також ди- або тринітрофеноли.

У реакцію нітрування вступають і галогенобензоли. Нітрування хлорбензолу відбувається важче, ніж бензолу.

Хімічні властивості

Відновлення до ароматичних амінів:

$C_6H_5–NO_2 + 3H_2 \rightarrow C_6H_5– NH_2 + 2H_2O$.

Реакції бромування, сульфування, нітрування нітробензолу відбуваються у значно жорсткіших умовах, ніж з бензолом.

$–NO_2$ підвищує активність до реакцій S_N , яке відбувається в *орто*- і *пара*-положеннях. При нагрівання нітробензолу з порошкоподібним КОН утворюється суміш *орто*- і *пара*-нітрофенолятів.

4. Білки

Білки – біополімери, які складаються зі з'єднаних у певній послідовності пептидними зв'язками залишків альфа-амінокислот. Існує величезна кількість різних білків. Білкові молекули надзвичайно складні. Їх молекулярні маси мають значення від 6 тис. до кількох мільйонів.

Елементний аналіз різних білків свідчить, що вони складаються з вуглецю (50–55 %), водню (близько 7), кисню (21,5–23,5), азоту (15–17) та сірки (0,3–2,5 %). Крім того, в білках може міститися невелика кількість фосфору, галогенів, металів. Так, емпірична формула гемоглобіну – білка крові $C_{759}H_{1208}N_{210}S_2O_{204}Fe_4$.

Через наявність різноманітних функціональних груп білки не можна віднести до якогось певного класу органічних сполук. Вони поєднують ознаки різних класів, що дає нову якість. Білок – вища форма розвитку органічних речовин. Величезна різноманітність білків, що містяться в органах і тканинах тварин, рослин, мікроорганізмів, обумовлена безмежним числом комбінацій амінокислот, які різняться поєднанням різної кількості неоднакових амінокислот, порядком їх чергування у поліпептидних ланцюгах і просторовою структурою ланцюгів.

За хімічним складом білки поділяють на дві групи – прості та складні.

До простих білків, або протеїнів належать такі, що гідролізуються до амінокислот. Їх кількість невелика.

Складні білки, або протеїди, в результаті гідролізу утворюють, крім амінокислот, речовини небілкової природи (вуглеводи, фосфорну кислоту, нуклеїнові кислоти тощо).

За фізіологічними функціями білки поділяються на два класи: фібрилярні та глобулярні. З фібрилярних побудовані волокна живих тканин. До них належать кератин (шкіра, волосся, нігті, роги, пір'я, м'язи). Глобулярні білки підтримують і регулюють життєві процеси. До них належать усі ферменти, гемоглобін – носій кисню в крові, багато гормонів, зокрема інсулін підшлункової залози.

Білки мають тривіальні назви, наприклад гемоглобін, рибонуклеаза, фібриноген.

Основні відомості про склад та хімічну будову білків одержані під час вивчення їх гідролізу. У результаті гідролізу будь-якого білка утворюється суміш альфа-амінокислот. У білках вони з'єднані між собою пептидними (амідними) зв'язками – NHCO– і утворюють пептидні ланцюги будь-якої довжини.

Поліпептидний ланцюг з певною послідовністю чергування амінокислотних залишків називається первинною структурою білка (рис. 2.8).

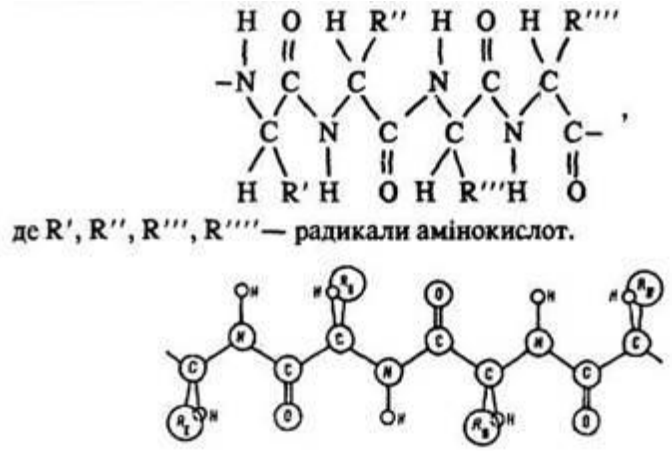


Рис. 2.8. Первинна структура білка

Кожний блок має свою послідовність чергування амінокислотних ланок – певну первинну структуру. Перший білок, первинну структуру якого у 1954 р. вдалося розшифрувати англійцю Ф. Сенгеру (лауреат Нобелівської премії 1958 р.), – інсулін. Це – речовина, що регулює вміст цукру в крові. Його молекула

складається з двох поліпептидних ланцюгів, один з яких містить 21 залишок амінокислот, а другий – 30 (рис. 2.9). Зараз визначено первинні структури багатьох білків.

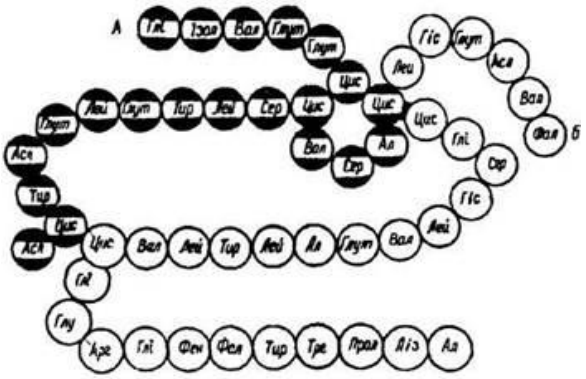


Рис. 2.9. Структура інсуліну

Встановлення структури білків – складна проблема, тому що вони характеризуються не лише хімічним складом та порядком чергування амінокислотних ланок у поліпептидному ланцюгу, але й формою та просторовим положенням пептидних ланцюгів. Тому, крім первинної структури розрізняють ще й вторинну. Пептидна група [–CO–NH–] полярна і здатна утворювати водневі зв'язки. Окремі поліпептидні ланцюги, зв'язані між собою за допомогою цих водневих зв'язків, формують складні спіралеподібні просторові конфігурації, які називаються вторинною структурою білка (рис. 2.10).

а) б)

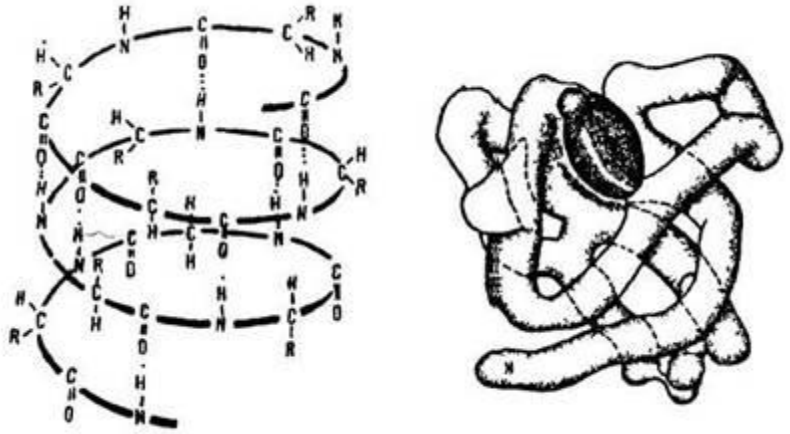


Рис. 2.10. Вторинна (а) і третинна (б) структури білка

Третинна структура – це тривимірна конфігурація, утворена складанням вторинних структур. Поліпептидний ланцюг (первинна структура) міоглобіну закручений у спіраль (вторинна структура), яка згорнута в клубок (третинна структура).

Третинна структура утримується взаємодією між функціональними групами радикалів поліпептидного ланцюга, спрямованих назовні. Так, під час зближення карбоксильної та аміногрупи утворюється сольовий місток, карбоксильної та гідроксильної – складноефірний, атомів сірки – дисульфідний (–S–S–). Так, у молекулі інсуліну два пептидні ланцюги з'єднані між собою двома дисульфідними містками. Третинна структура обумовлює специфічну біологічну активність білкової молекули.

Біологічна активність білків залежить від хімічної будови та просторової конфігурації молекул. Відомі випадки, коли навіть незначні заміни амінокислотного складу значно змінюють властивості білків. Заміна в молекулі гемоглобіну лише одного амінокислотного залишку із трьох викликає захворювання крові.

Фібрилярні білки нерозчинні у воді, глобулярні – розчинні у воді та водних розчинах кислот, лугів, солей. Деякі білки можна виділити в кристалічному стані (гемоглобін крові, білок курячого яйця).

Хімічні властивості.

Гідроліз. Під дією ферментів або внаслідок нагрівання з розчином кислоти чи лугу білки гідролізуються. Повний гідроліз одного трипептиду описується таким рівнянням:

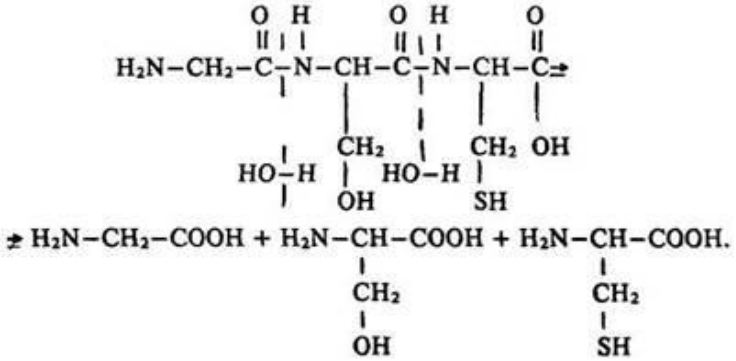
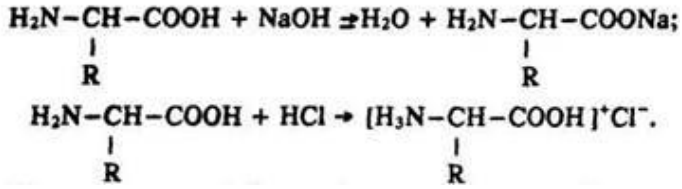


Рис. 2.11. Гідроліз білка

Кінцевим продуктом гідролізу білків є амінокислоти. Здатність гідролізуватися – важлива хімічна властивість білків.

Амфотерність. Наявність у радикалах амінокислотних ланок білків груп –COOH та $–NH_2$ – обумовлює амфотерні властивості білків. Вони взаємодіють з основами та кислотами, утворюючи солі:



Якщо в молекулі білка міститься більше карбоксильних груп, ніж амінних, він виявляє властивості кислоти. У разі, коли переважають аміногрупи, білок має властивості основи.

Денатурація. Денатурація білків – це руйнування їх конфігурації (вторинної та третинної структури) під дією нагрівання, радіації, сильних кислот, лугів, солей важких металів, сильного струшування тощо. Причина денатурації полягає в порушенні зв'язків (водневих, сольових, ефірних, дисульфідних), які обумовлюють вторинну та третинну структури. Внаслідок цього просторова структура білка дезорієнтується і втрачає біологічну активність. Денатурацію спостерігаємо, коли готуємо їжу, зокрема варимо яйця.

Під час сильного нагрівання відбувається розклад білків з виділенням летких речовин, які мають характерний запах паленого пір'я. Це явище використовують для виявлення білків.

Характерні кольорові реакції на білки. Біуретова реакція. Під дією на білок лугу та кількох крапель мідного купоросу ($CuSO_4x5H_2O$) утворюється фіолетове забарвлення.

Ксантопротеїнова реакція. Внаслідок дії на білок, що містить бензольне кільце, концентрованої азотної кислоти виникає жовте забарвлення. У результаті додавання лугу жовтий колір перетворюється на оранжевий.

Білки – найважливіша складова частина живих організмів. Вони входять до складу протоплазми та ядер усіх рослинних і тваринних клітин.

Тваринні організми будують свої білки з амінокислот, які вони одержують з їжею. Відсутність або нестача білків в їжі викликає захворювання. Поживна цінність білків визначається їх амінокислотним складом, вмістом незамінних амінокислот.

Після надходження білків до організму під дією ферментів у шлунку та кишечнику відбувається їх гідроліз. Амінокислоти, що утворюються, через стінки кишечника всмоктуються в кров і розносяться по тканинах і клітинах, де з них синтезуються необхідні білки. Якщо їжа тварин містить не всі незамінні амінокислоти, зупиняється ріст, зменшується маса тіла, може навіть настати смерть.

За участі білків регулюються найважливіші властивості організму – ріст, рухливість, діяльність органів чуття, спадковість, імунітет тощо.

Одержання. Молекула білка в клітині утворюється протягом 2–3 с. Це – надзвичайно складний біохімічний процес.

Вивчення білкових речовин необхідне для пізнання процесів життєдіяльності та їх свідомого регулювання.

Використання. Білки застосовуються у промисловості у вигляді природних волокон (шовк, вовна), шкіри, желатину, казеїнових пластмас.

Важливе значення має виробництво медичних білкових препаратів – гормонів, сироваток, кровозамінників.

Питання для самоконтролю

1. Навести приклади амінів, амінокислот та нітросполук.
2. Позначте продукти згоряння амінів:

а) CO_2, H_2O;

б) CO_2, H_2O, NH_3;

в) CO_2, H_2O, N_2;

г) CO_2, H_2O, N

3. Виберіть сполуку, з якої синтезують анілін:

а) нітробензен;

б) нітрогліцерол;

в) фенол;

г) етанол.

4. Позначте форму існування амінокислот у нейтральному середовищі:

а) катіон;

б) аніон;

в) молекула;

г) біполярний йон.

5. Укажіть, за допомогою якої реакції можна довести наявність пептидного зв'язку в молекулі білка:

а) ксантопротеїнова;

б) гідроліз;

в) біуретова;

г) реакція «срібного дзеркала».

6. Формула ароматичного аміну:

а) $CH_3–NH_2$;

б) $CH_3–CH_2–CH_2–NH_2$;

в) $CH_3–NH –CH_3$;

г) $C_6H_5 –NH_2$.

7. Визначте формулу первинного аміну, відносна густина пари якого за воднем становить 15,5:

а) бутиламін;

б) метиламін;

в) пропіламін;

г) етиламін.

8. Взаємодії білків, що містять бензенове кільце, з концентрованою нітратною кислотою з'являється забарвлення:

а) синє;

б) зелене;

в) жовте;

г) фіолетове.

9. Укажіть назву органічної речовини, що проявляє амфотерні властивості:

а) бутанол;

б) бутанова кислота;

в) бутен;

г) амінобутанова кислота.

10. Укажіть речовини, що здатні реагувати з аніліном:

1) калій хлорид;

2) аргентум (I) нітрат;

3) бром;

4) азот;

5) нітратна кислота;

6) натрій гідроксид.

Варіанти відповіді

а) 1 і 5;

б) 3 і 5;

в) 5 і 6;

г) 2 і 4.

11. Установіть послідовність збільшення числа атомів карбону в молекулах сполук:

а) амінобутанова кислота;

б) фенол;

в) оцтовий альдегід;

г) пропанол.

12. Установіть генетичний ланцюг добування амінооцтової кислоти з поданих речовин:

а) етиловий спирт;

б) хлороцтова кислота;

в) оцтова кислота;

г) оцтовий альдегід

13. Установіть послідовність зростання рівня організації структури білка (від первинної до четвертинної структури):

а) білкова глобула;

б) α-спіраль;

в) комплекс субодиниць;

г) поліпептидний ланцюг.

14. Розташуйте речовини за зростанням основних властивостей:

а) метиламін;

б) диметиламін;

в) амоніак;

г) анілін.

15. Установіть послідовність утворення речовин у ланцюгу перетворень від ацетилену до аніліну:

а) $C_6H_5NH_2$;

б) C_6H_6;

в) C_2H_2;

г) $C_6H_5NO_2$.

16. Нітросполука містить 58,54 % C, 4,09 % H, 26,00 % O, 11,37 % N. Складіть молекулярну формулу нітросполуки та обчисліть суму індексів у формулі.

2.12. Вуглеводи

План

1. Моносахариди.
2. Ди- та полісахариди.

1. Моносахариди

Вуглеводи – природні сполуки, які відіграють важливу роль у житті людини, тварин і рослин. Вони поширені в природі, особливо в рослинному світі: 80 % сухої маси рослин становлять вуглеводи. Вуглеводи входять до складу їжі і є одним з найважливіших харчових продуктів людини. Потреба людини в енергії покривається при харчуванні за рахунок вуглеводів.

До вуглеводів відносять глюкозу, фруктозу, цукор (сахарозу), крохмаль, целюлозу тощо. Одні з них є основними продуктами їжі, інші (целюлоза) – основа для добування паперу, пластмас, волокон.

Назва «вуглеводи» запропонована на тій основі, що перші вивчені представники цього класу сполук за складом формально розглядали як сполуки вуглецю з водою, наприклад $Cn(H_2O)n$. Тепер відомо, що вуглеводи – це не гідрати вуглецю, але стара назва залишилася. Крім того, існують вуглеводи з іншим співвідношенням С, Н та О.

Вуглеводи поділяють на моносахариди, дисахариди і полісахариди. Ознайомимося з найважливішими представниками вуглеводів.

Із моносахаридів найбільше значення має глюкоза, яку ще називають виноградним цукром. Глюкоза широко поширена в природі, вона міститься у великих кількостях у виноградному соку, меді, а також у спілих фруктах і ягодах. Це біла кристалічна речовина, добре розчинна у воді, солодка на смак.

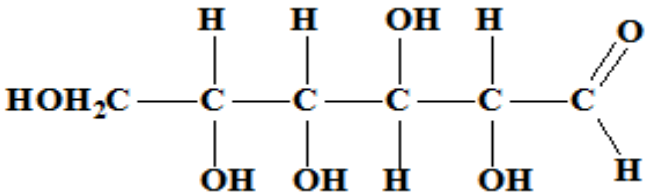
Глюкоза (від грец. солодкий) – поширений у природі вуглевод групи моносахаридів. Молекулярна маса 180,16; безбарвні, солодкі на смак кристали, добре розчинні у воді. Оптично активна, обертає площину поляризованого світла праворуч. Як і всі моносахариди, має два оптичні антиподи (D- і

L-форми). Найпоширеніша в природі D-форма (виноградний цукор або декстроза). У природі синтез глюкози відбувається з неорганічних речовин у процесі фотосинтезу і хемосинтезу (у рослинах). У вільному стані глюкоза разом з фруктозою міститься в меду, плодах, квітках та інших частинах рослин; у тваринних тканинах – у крові, лімфі, мозку, серцевому та скелетному м'язах тощо. Вільна глюкоза використовується організмом для біосинтезу ряду інших цукрів – фруктози, сахарози, ксилоли, глюкуронової кислоти тощо. Глюкоза є структурним елементом багатьох інших речовин – клітковини, глікозидів, вірусної рибонуклеїнової кислоти. У тканинах тварин і людини глюкоза може перетворюватися на резервний вуглевод – глікоген. Глюкоза бере участь у багатьох реакціях обміну речовин, посідає центральне місце у вуглеводному обміні. Глюкоза – важливе джерело енергії в організмі. При повному окисленні глюкози до вуглекислого газу і води виділяється енергія, значна частина якої акумулюється макроергічними (багатими на енергію) зв'язками аденозинтрифосфорної кислоти, АТФ та інших, подібних до АТФ сполук. Для деяких бактерій глюкоза – єдине джерело енергії.

Розклад глюкози в організмі відбувається шляхом гліколізу та у пентозофосфатному циклі. У крові людини міститься 100 мг % глюкози. Концентрація її регулюється гормонально та центральною нервовою системою. Глюкоза бере участь у регуляції водного режиму організму, стимуляції функцій клітин та в знешкодженні токсичних речовин, підвищує діяльність серцевого м'яза, розширює судини, збільшує сечовиділення тощо. При багатьох захворюваннях кількість глюкози в крові збільшується, що веде до виділення її з сечею. Препарати глюкози широко використовують у медицині. У промисловості глюкозу добувають при гідролізі крохмалю, застосовують у кондитерському виробництві тощо.

Молекулярна формула глюкози $C_6H_{12}O_6$, її будову визначено на основі вивчення властивостей. Так, глюкоза виявляє властивості багатоатомних спиртів і альдегідів.

Доведено, що в молекулі глюкози є альдегідна група і п’ять гідроксильних груп. Отже, глюкоза – це альдегідоспирт, її молекула має таку будову:



Однак не всі властивості глюкози узгоджуються з її будовою як альдегідоспирту.

Деяких реакцій, характерних для альдегідів, глюкоза не дає. Справа в тому, що глюкоза є сполукою з мішаною функцією, її природа ускладнюється можливістю внутрішньомолекулярних взаємодій гідроксильної групи з карбонільною групою, завдяки чому глюкоза існує не тільки у відкритій ланцюговій формі, а й у циклічних б- та в-формах, які відрізняються розміщенням гідроксильних груп відносно площини кільця. Циклічну будову молекула глюкози має у кристалічному стані, у водних же розчинах вона існує у двох різних формах, які взаємно переходять одна в одну.

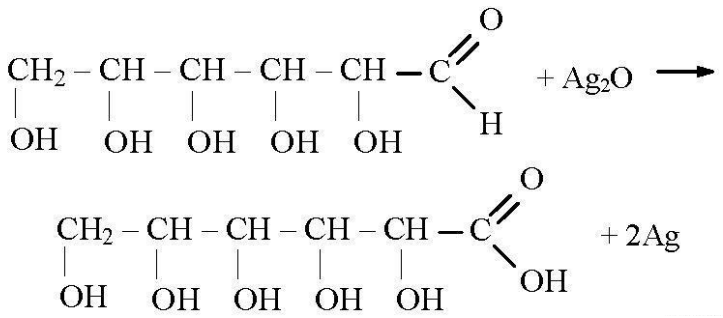
Хімічні властивості глюкози обумовлені наявністю гідроксильних і альдегідної груп. Тому глюкоза вступає в реакції, характерні для спиртів і альдегідів.

1. Якісна реакція на глюкозу:

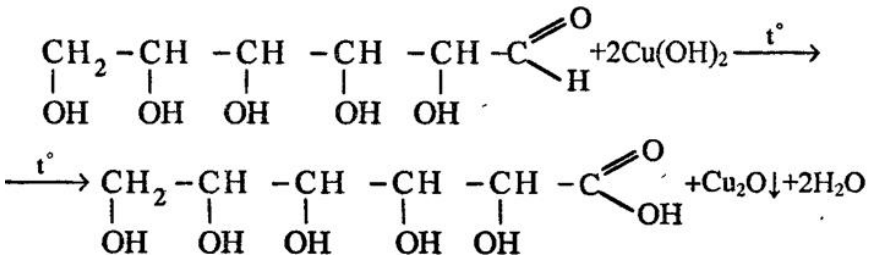
Якщо до розчину глюкози влити гідроксид міді (II), то він набуває яскраво-синього забарвлення, подібно до того, як це відбувається з гліцерином. Якщо підігріти яскраво-синій розчин, який добули, з’являється червоний осад, який свідчить про наявність альдегідної групи.

2. Окиснення глюкози оксидом аргентуму (якісна реакція на глюкозу):

Як альдегід, глюкоза легко окиснюється. Вона вступає в реакцію «срібного дзеркала», окиснюючись до глюконової кислоти:



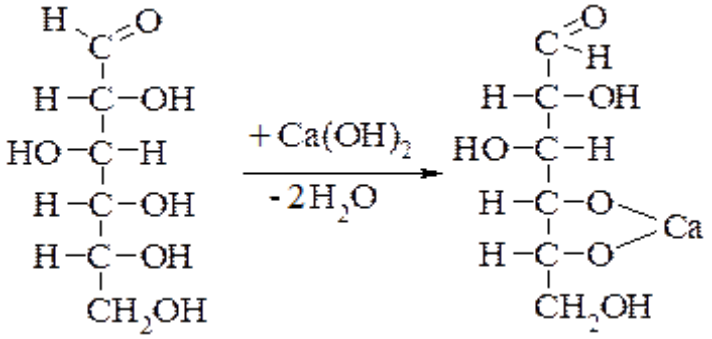
3. Глюкоза окиснюється гідроксидом міді (II) під час кипіння також до глюконової кислоти:



4. Як багатоатомний спирт глюкоза вступає в реакції етерифікації з органічними кислотами і утворює естери.

Одна молекула глюкози взаємодіє з п’ятьма молекулами оцтової кислоти, що підтверджує наявність у молекулі глюкози п’яти спиртових гідроксигруп.

5. За участі гідроксильних груп відбувається взаємодія глюкози з гідроксидами металів з утворенням сахаратів.



При взаємодії глюкози з гідроксидом міді (II) утворюється сахарат міді – сполука синього кольору. Цю реакцію використовують для виявлення цукру в сечі.

6. Спиртове бродіння глюкози: велике значення мають процеси бродіння глюкози, які відбуваються під дією органічних каталізаторів – ферментів (вони виробляються мікроорганізмами). Відомо кілька видів бродіння. Спиртове бродіння відбувається під дією ферментів дріжджів. Складний хімізм цього процесу сумарно виражається рівнянням:

$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CO_2\uparrow + 2\ C_2H_5OH\uparrow$.

7. Молочнокисле бродіння глюкози відбувається під дією молочнокислих бактерій:

$C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CH_3\text{-}CH(OH)\text{-}COOH$

Молочна кислота утворюється при скисанні молока, квашенні капусти, огірків, силосуванні зелених кормів.

8. Глюкоза подібно до альдегідів може відновлюватися, перетворюючись на шестиатомний спирт – сорбіт:

$HO\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}\ CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}COH + H_2 \rightarrow$

$\rightarrow HO\text{-}CH_2\text{-}CH(OH)\text{-}\ CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH(OH)\text{-}CH2\text{-}OH +$

Сорбіт вперше був виділений з плодів горобини. Він приблизно вдвічі менш солодкий, ніж звичайний цукор. Сорбіт не підвищує вмісту глюкози в крові, тому його використовують замість цукру в харчуванні людей, хворих на цукровий діабет.

9. Окислення: глюкоза – цінна поживна речовина. При окисненні її у тканинах вивільнюється енергія, необхідна для нормальної життєдіяльності організму. Реакцію окиснення можна подати сумарним рівнянням:

$C_6H_{12}O_6 + 6O_2 \rightarrow 6CO_2\uparrow + 6H_2O$.

В обміні речовин глюкоза займає центральне місце, оскільки є енергетичним «паливом» для численних процесів, що відбуваються в клітинах організму. Глюкоза – необхідний компонент крові, її вміст у крові людини становить 80–120 мг в 100 мл. Коли вміст глюкози у крові становить більше ніж 180 мг, порушується вуглеводневий обмін, виникає хвороба діабет.У зв’язку з тим, що глюкоза легко і швидко засвоюється, її застосовують як засіб посиленого харчування, а також для виготовлення лікувальних препаратів при консервуванні крові. Вона широко використовується в кондитерському виробництві, у виробництві дзеркал та іграшок (сріблення). Нею користуються при обробці й фарбуванні тканин і шкір.

2. Ди- і полісахариди

Серед природних дисахаридів найбільше значення мають сполуки складу $C_{12}H_{22}O_{11}$, які при гідролізі розпадаються на дві молекули гексоз:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 2\ C_6H_{12}O_6.$$

Гідроліз проходить під дією мінеральних кислот, при дії лугів вони гідролізують повільно.

Добувають дисахариди із природних продуктів. Деякі з них зустрічаються у вільному стані, інші добувають шляхом гідролізу їх глікозидів або полісахаридів. Відомі і синтетичні методи добування дисахаридів, але практично не використовуються. Перший синтез дисахаридів був здійснений у 1879 році О. Коллі.

Назви дисахаридів, як правило, тривіальні і походять від назв тих продуктів, звідки вони були добуті: тростинний цукор, молочний цукор тощо.

Дисахариди утворюються із двох молекул моносахариду за рахунок відщеплення молекули води.

$$C_6H_{12}O_6 + C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O.$$

В утворенні молекули води і зв'язку між залишками моноз беруть участь: *обов'язково* глікозидний гідроксил однієї молекули і глікозидний або спиртовий гідроксил другої. Отже, дисахариди є своєрідними етерами моносахаридів, причому вони можуть складатися із залишків однакових або різних молекул моносахаридів. Таким чином, дисахариди являють собою *глікозиди*, в яких *агліконом* є друга (інша) молекула моносахариду.

Залежно від того, за рахунок яких гідроксилів утворюється молекула води і здійснюється зв'язок між залишками монози, дисахариди поділяються на відновлювальні і невідновлювальні або *глікозил-глікози* і *глікозил-глікозиди*.

Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ (дисахарид) надзвичайно широко поширена в рослинах, особливо багато її у коренеплодах буряка (від 14 до 20 % сухої маси), а також у стеблах цукрової тростини (масова частка сахарози від 14 до 25 %).

Сахароза не містить вільного глікозидного гідроксилу, є невідновлювальною цукром, тому відносно хімічно інертна, за

винятком її надзвичайної чутливості до кислотного гідролізу. Тому сахароза є транспортним цукром, у вигляді якого вуглець і енергія транспортуються по рослині. Саме у вигляді цукрози вуглеводи переміщаються з місць синтезу (листя) до місця, де вони відкладаються в запас (плоди, коренеплоди, насіння, стебла). По пучках рослин сахароза рухається зі швидкістю 20 ... 30 см / ч.

Сахароза добре розчиняється у воді і володіє солодким смаком. З підвищенням температури її розчинність збільшується. В абсолютному спирті сахароза нерозчинна, а у водному спирті вона розчиняється краще. При нагріванні до 190–200 ° С і вище відбувається дегідратація сахарози з утворенням різноманітних пофарбованих полімерних продуктів – карамелей. Ці продукти під назвою «колер» використовуються в коньячному виробництві для додання забарвлення коньякам.

Гідроліз сахарози. При нагріванні розчинів сахарози в кислому середовищі або під дією фруктофуранозидази вона гідролізується, утворюючи суміш ферменту рівних кількостей глюкози і фруктози, яка називається *інвертним цукром.* (рис. 2.12).

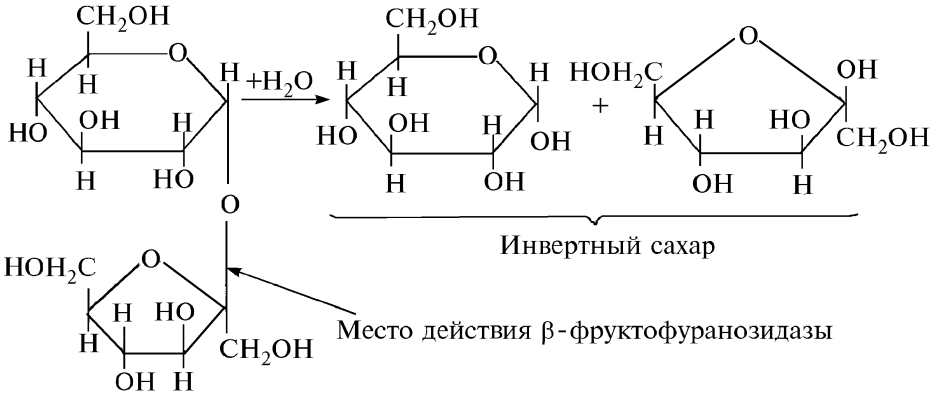


Рис. 2.12 Гідроліз цукрози

Схема освіти інвертного цукру із сахарози – фруктофуранозидази широко поширена у природі, особливо β Фермент активний у дріжджах. Фермент знаходить застосування в кондитерській промисловості, так як утворюється під його впливом інвертний цукор, що перешкоджає кристалізації сахарози в кондитерських виробах. Інвертний цукор солодший сахарози завдяки наявності вільної фруктози. Це дозволяє, застосовуючи інвертний цукор, економити сахарозу. Кислотний гідроліз сахарози відбувається

також при варінні варення і приготуванні джему, але ферментативний гідроліз проходить легше, ніж кислотний.

Полісахариди. Крохмаль ($C_6H_{10}O_5$) ***n*** є найважливішим представником полісахаридів у рослинах. Цей запасний полісахарид використовується рослинами як енергетичний матеріал. Крохмаль у тваринному організмі не синтезується, аналогічним запасним вуглеводом у тварин є глікоген.

Крохмаль у великих кількостях міститься в ендоспермі злаків – 65 ... 85% його маси, в картоплі – до 20 %.

Крохмаль не є хімічно індивідуальною речовиною. До його складу, крім полісахаридів, входять мінеральні речовини, в основному представлені фосфорною кислотою, ліпіди і високомолекулярні жирні кислоти – пальмітинова, стеаринова та деякі інші сполуки, адсорбовані вуглеводною полісахаридною структурою крохмалю.

У клітинах ендосперму крохмаль знаходиться у вигляді крохмальних зерен, форма і розмір яких характерні для даного виду рослини. Форма крохмальних зерен дає можливість легко розпізнати крохмалі різних рослин під мікроскопом, що використовується для виявлення домішки одного крохмалю в іншому, наприклад при додаванні кукурудзяного, вівсяного або картопляного борошна до пшеничного.

У тканинах різних речовин – бульбах, цибулинах більш великі крохмальні зерна відкладаються в запас в амілопластах як вторинний (запасний) крохмаль. Крохмальні зерна мають шарувату структуру.

Крохмаль – це білий порошок, без смаку, нерозчинний у холодній воді. У гарячій воді набухає, утворюючи клейстер.

Крохмаль широко поширений у природі. Він є для різних рослин запасним поживним матеріалом і міститься в них у вигляді крохмальних зерен. Найбагатші на крохмаль зерна злаків: рису (до 86 %), пшениці (до 75 %), кукурудзи (до 72 %), а також бульби картоплі (до 24 %). У бульбах картоплі зерна крохмалю плавають у клітинному соку, у злаках вони міцно склеєні білковою речовиною – клейковиною. Крохмаль є одним з продуктів фотосинтезу.

Із рослин крохмаль добувають руйнуванням клітин і відмиванням його водою. У промисловості його виробляють

переважно з бульб картоплі (у вигляді картопляного борошна), а також з кукурудзи.

Під впливом ферментів або при нагріванні з кислотами (іони водню є каталізатором) крохмаль, як і всі складні вуглеводи, гідролізує. При цьому спочатку утворюється розчинний крохмаль, потім менш складні речовини – декстрини. Кінцевим продуктом гідролізу є глюкоза. Сумарне рівняння реакції можна виразити так:

$(C_6H_{10}O_5)_n + nH_2O \rightarrow nC_6H_{12}O_6$.

Гідроліз крохмалю – його важлива хімічна властивість.

У таблиці 2.5 подано особливості будови й функції оліго- і полісахаридів.

Таблиця 2.5

Особливості будови й функції оліго- і полісахаридів

Назва речовини	**Особливості будови**	**Функції**
Сахароза	Дисахарид, який складається із залишків двох молекул – глюкози і фруктози	Поширена речовина, що широко використовується рослинами як транспортна форма вуглеводів
Лактоза	Дисахарид, який складається із залишків двох молекул – глюкози й галактози	У великій кількості міститься в молоці ссавців, може входити до складу гліколіпідів
Мальтоза	Дисахарид, який складається із залишків двох молекул глюкози	Основний структурний елемент ряду полісахаридів (наприклад крохмалю і глікогену). У великій кількості міститься у пророслих насінинах злаків
Трегалоза	Дисахарид, який складається із залишків двох молекул глюкози, але через інший спосіб їх з'єднання відрізняється за властивостями від мальтози	Головний вуглевод гемолімфи багатьох видів комах. Трапляється в клітинах ряду водоростей, грибів і вищих рослин
Рафіноза	Трисахарид, який складається із залишків трьох молекул – глюкози, фруктози й галактози	Один з основних запасаючих вуглеводів рослин. У великій кількості цю речовину містять цукровий буряк і цукрова тростина
Інулін	Полісахарид, який складається із залишків фруктози	Запасаючий полісахарид рослин, який відкладається у підземних органах представників родини Айстрові та деяких інших родин

Продовження таблиці 2.5

Крохмаль	Полісахарид, який складається із залишків глюкози. Складається з полімерних молекул двох типів – лінійної амілози (приблизно на 25 %) та розгалуженого амілопектину (приблизно на 75 %)	Основний резервний вуглевод більшості рослин
Глікоген	Полісахарид, який складається із залишків глюкози. Має сильно розгалужені молекули	Основний резервний вуглевод більшості тварин і грибів
Целюлоза	Полісахарид, який складається із залишків глюкози. На відміну від крохмалю та глікогену молекули целюлози утворені іншим оптичним ізомером глюкози	Основний структурний полісахарид клітинних стінок рослин і покривних структур деяких тварин (наприклад асцидій)
Хітин	Полісахарид, який складається із залишків N-ацетил-D-глюкозаміну	Основний структурний полісахарид клітинних стінок більшості грибів; основа зовнішнього скелета членистоногих

Питання для самоконтролю

1. Скільки груп –ОН є в молекулі глюкози:

а) 4;

б) 5;

в) 6;

г) 3.

2. Вкажіть молекулярну масу однієї структурної ланки крохмалю:

а) 342;

б) 180;

в) 162;

г) 152.

3. Вкажіть реагент для визначення крохмалю:

а) $KMnO_4$;

б) $Cu(OH)_2$;

в) водний розчин Br_2;

г) спиртовий розчин I_2.

4. У результаті якої реакції утворюється глюконова кислота:

а) бродіння;

б) окиснення;

в) “срібного дзеркала”;

г) гідрування.

5. У результаті якої реакції утворюється сорбіт:

а) бродіння;

б) окиснення;

в) “срібного дзеркала”;

г) гідрування.

6. Вкажіть правильне твердження «Однією із властивостей крохмалю є здатність вступати в реакцію…»

а) гідрування;

б) гідролізу;

в) гідратації;

г) естерифікації.

7. Із целюлози можна виготовити нитки, тому що…..

а) має більший ступінь полімеризації;

б) має розгалужену будову;

в) має щільну будову;

г) не розчинна у воді.

8. Розчин глюкози можна відрізнити від розчину сахарози за допомогою:

а) HBr;

б) Br_2;

в) NaOH;

г)Ag_2O.

9. Які вуглеводи належать до полісахаридів:

а) глюкоза;

б) сахароза;

в) крохмаль;

г) целюлоза.

10. Продуктом бродіння глюкози є:

а) етанол;

б) етаналь;

в) ацетон;

г) бензен.

11. Целюлоза відрізняється від крохмалю:

а) ступенем полімеризації;

б) відносною молекулярною масою;

в) будовою структурних ланок.

12. Вкажіть правильне твердження «крохмаль в рослинах синтезується з …»:

а) глюкози;

б) мальтози;

в) сахарози;

г) фруктози.

13. Здійснити перетворення:

$C_{12}H_{22}O_{11} \rightarrow C_6H_{12}O_6 \rightarrow C_2H_5OH \rightarrow CO_2 \rightarrow C_6H_{12}O_6 \rightarrow$ глюконова кислота.

14. Який об’єм газу виділиться при повному окисненні 270 г глюкози.

СЛОВНИК ОСНОВНИХ ХІМІЧНИХ ТЕРМІНІВ І ПОНЯТЬ

Алкани – це насичені вуглеводні з відкритим ланцюгом, які утворюють гомологічний ряд із загальною формулою C_nH_{2n+2}.

Алкілування амінів – реакція з галогеналканами.

Альдегіди – це органічні речовини, які мають загальну формулу R-COH.

Альдіміни – нестійкі сполуки, вони самовільно полімеризуються (циклізуються).

Альдоксими і кетоксими – тверді кристалічні речовини з чіткими температурами плавлення, реакцію їх утворення використовують для виділення та ідентифікації альдегідів.

Аміни – продукти заміщення атомів гідрогену в молекулі амоніаку на вуглеводневі радикали (*первинні* $R–NH_2$, *вторинні* R_2NH, *третинні* R_3N) .

Амінокислоти – це органічні кислоти, що містять у вуглеводневому радикалі аміногрупу – NH_2.

Амфотерні гідроксиди – це основи, які під час дисоціації утворюють одночасно і катіони гідрогену H^+ і гідроксид-іони OH.

Амфотерні оксиди – це речовини, які залежно від умов виявляють властивості основних і кислотних оксидів.

Ароматичними амінами називають сполуки, в молекулах яких аміногрупа ($–NH_2$, –NHR або $–NR_2$) безпосередньо сполучена з атомом карбону ароматичного ядра.

Ароматичними карбоновими кислотами називають похідні бензолу, що містять карбоксильні групи, безпосередньо пов’язані з ароматичним ядром.

Ароматичними нітросполуками називають речовини, що містять нітрогрупу $–NO_2$, атом нітрогену якої сполучений з атомом карбону ароматичного ядра.

Ароматичні вуглеводні – це карбоциклічні вуглеводні, в молекулах яких містяться ядра бензолу C_6H_6.

Атом – це найменша частинка хімічного елемента, що входить до складу молекул простих і складних речовин. *Хімічний елемент* – вид атомів з однаковим зарядом ядра, вид атомів, що характеризується певною сукупністю властивостей.

Атомна одиниця маси – це сучасна позасистемна одиниця вимірювання атомних та молекулярних мас (позначається а.о.м.).

Ацетиленові вуглеводні – це ненасичені аліфатичні вуглеводні, що мають один потрійний зв'язок і утворюють гомологічний ряд із загальною формулою C_nH_{2n-2} де $n \geq 2$.

Ациклічними є сполуки, молекули яких складаються з відкритих (незамкнених) вуглецевих ланцюгів – прямих або розгалужених.

Багатоатомними називаються спирти, які містять дві та більше гідроксигрупи ОН.

Білки – біополімери, які складаються зі з'єднаних у певній послідовності пептидними зв'язками залишків альфа-амінокислот.

Валентність – це властивість атомів одного хімічного елемента з'єднуватися з певним числом атомів інших хімічних елементів.

Відновник – речовина, що містить елемент, який віддає електрони.

Відновлення – процес приєднання електронів.

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

Відносна молекулярна маса – фізична величина, що визначається відношенням маси молекули до однієї дванадцятої частки маси атома ізотопу вуглецю ^{12}C.

Вуглеводи – органічні сполуки, що складаються з карбону, оксигену й гідрогену та за хімічною природою є полігідроксиальдегідами або кетонами (тобто мають кілька гідроксильних груп й одну карбонільну), або перетворюються на них шляхом гідролізу.

Галогенування – приєднання галогенів до ненасичених сполук.

Гетероциклічними є сполуки, замкнені ланцюги яких містять, крім атомів вуглецю, атоми інших елементів – кисню, азоту, сірки тощо.

Гідратація – приєднання води до ненасичених сполук.

Гідрогалогенування – приєднання гідрогалогенів до ненасичених сполук.

Гідроксиди – це складні речовини, в яких атом металу пов'язаний з однією або декількома групами ОН.

Гідрування – приєднання водню до ненасичених сполук.

Гомологічна різниця -CH_2- відповідає одному атому вуглецю та двом атомам водню, які не завжди входять до складу однієї CH_2-групи.

Гомологічним рядом називається послідовність подібних за своєю будовою та хімічними властивостями речовин, що відрізняються одна від одної за складом молекул на одну або кілька гомологічних різниць.

Гума – наповнений полімер, що має просторову будову.

Дегалогенування – відщеплення галогенів шляхом зв'язування їх у галогеніди металів.

Дегідратація – відщеплення молекули води.

Дегідрогалогенування – відщеплення гідрогалогенів.

Дегідрування – відщеплення водню.

Денатурація білків – це руйнування їх конфігурації (вторинної та третинної структури) під дією нагрівання, радіації, сильних кислот, лугів, солей важких металів, сильного струшування тощо.

Дикарбоновими називаються кислоти, які мають дві функціональні карбоксильні групи –COOH.

Діаміни – сполуки, в молекулах яких є 2 аміногрупи.

Дієнові вуглеводні – сполуки з двома подвійними зв'язками, які утворюють гомологічний ряд вуглеводнів, склад яких описується загальною формулою C_nH_{2n}, де n>4.

Естери – це похідні кисневмісних кислот, у яких гідроксигрупи кислоти заміщені залишками спирту або фенолу, із загальною формулою R-COO- R`, де R, R` – вуглеводневі радикали.

Етиленові вуглеводні – це ненасичені аліфатичні вуглеводні з одним подвійним зв'язком (C=C).

Жири – це повні естери триатомного спирту гліцерину та вищих жирних (аліфатичних) монокарбонових кислот.

Закон Авогадро: в однакових об'ємах різних газів за однакових умов (температура і тиск) міститься однакова кількість молекул.

Закон Бойля-Маріотта: за сталої температури об'єм даної кількості газу обернено пропорційний тиску, під яким він перебуває.

Закон Гей-Люссака: за сталого тиску зміна об'єму газу прямо пропорційна температурі, тобто V/T = const, де T – температура в кельвінах (K).

Закон збереження маси речовини (М. В. Ломоносов): маса речовин, що вступають у хімічну реакцію, дорівнює масі речовин, що утворюються внаслідок реакції.

Закон об'ємних відношень (Ж. Л. Гей-Люссак): об'єми газів, що вступають у реакцію за однакових умов (температура і тиск), відносяться між собою як прості цілі числа.

Закон сталості складу: кожна чиста речовина незалежно від способу її добування завжди має сталий якісний і кількісний склад.

Карбоксильною називається група, що складається з карбонільної >CO і гідроксильної –OH.

Карбоновими кислотами називаються органічні сполуки, в молекулах яких містяться одна або кілька карбоксильних груп –COOH, сполучених з вуглеводневим радикалом. У мурашиній кислоті –COOH група з'єднана з атомом водню.

Карбоциклічними (ізоциклічними) називають сполуки, замкнені ланцюги яких містять лише атоми вуглецю.

Кетоксими – тверді кристалічні речовини з чіткими температурами плавлення, реакцію їх утворення використовують для виділення та ідентифікації кетонів.

Кетони – це органічні речовини, які мають загальну формулу R-CO-R.

Кислоти – це складні речовини, які містять один або декілька атомів гідрогену, пов'язаних з кислотним залишком.

Кислотними називають оксиди, які при взаємодії з водою утворюють кислоти.

Крекінг – розщеплення молекул органічних сполук з розривом зв'язків: вуглець–вуглець під дією високих температур.

Молекула – це найменша частинка речовини, що має її хімічні властивості.

Молярна маса – фізична величина, що визначається відношенням маси речовини до кількості речовини, яка їй відповідає.

Молярний об'єм – фізична величина, що визначається відношенням об'єму речовини до відповідної кількості речовини.

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

Моноциклічні – це ароматичні вуглеводні, що містять одне бензольне ядро; гомологи бензолу із загальною формулою $C_6H_{6-n}R_n$, у якого один або кілька атомів водню заміщені вуглеводневими радикалами R.

Насиченими є сполуки з простими σ – зв'язками (C ─ C).

Ненасиченими є сполуки з кратними σ + π зв'язками (C = C, C ≡ C).

Ненасиченими називаються вуглеводні, в молекулах яких атоми вуглецю зв'язані між собою кратними (подвійними або потрійними) зв'язками.

Нітросполуки – це похідні вуглеводнів із загальною формулою $R–NO_2$, у молекулах яких міститься нітрогрупа $–NO_2$, атом нітрогену якої сполучений з атомом карбону R.

Нітрування – це заміщення атомів водню в бензольному кільці нітрогрупою $–N0_2$ під дією азотної кислоти (за наявності концентрованої сірчаної кислоти).

Одноатомними називаються спирти, які містять одну гідроксигрупу OH.

Окиснення – процес віддачі електронів, при якому ступінь окиснення елемента зростає.

Окисник – речовина, що містить елемент, який приєднує електрони.

Окисно-відновні реакції – реакції, які супроводжуються переходом електронів від одних атомів, молекул або іонів до інших при зміні ступеня окиснення елементів.

Оксидами називаються складні речовини, до яких входять два елементи, один з яких оксиген, в ступені окиснення -2.

Основними називаються оксиди, які при взаємодії з водою утворюють основи.

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

Поліциклічні – це ароматичні вуглеводні, що мають кілька ядер бензену.

Природні елементи – це елементи, що існують у природі в складі простих або складних сполук (елементи № № 1 – 94 в періодичній системі).

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

Протеїди – складні білки, які в результаті гідролізу утворюють, крім амінокислот, речовини небілкової природи (вуглеводи, фосфорну кислоту, нуклеїнові кислоти тощо).

Протеїни – прості білки, що гідролізуються до амінокислот.

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

Солі – це складні речовини, в яких атоми металу пов'язані з кислотним залишком.

Спирти – це похідні вуглеводнів, у яких один або кілька атомів водню заміщені функціональною групою – гідроксигрупою – OH.

Стереорегулярна будова полімерів – це закономірне чергування в їх макромолекулах ланок однакової або різної конфігурації.

Структурна ізомерія – ізомерія вуглецевого ланцюга, зумовлена різним порядком сполучення атомів вуглецю.

Ступінь окиснення – це умовний заряд атома, який виник би при умові, що спільна електронна пара перейшла до більш електронегативного елемента.

Сульфування – це заміщення атомів водню в бензольному ядрі залишком сірчаної кислоти – сульфогрупою $–SO_2OH$ (під дією сірчаної кислоти).

Термопластичність – властивість тіл змінювати форму в нагрітому стані під дією зовнішніх сил і зберігати їх форму у разі охолодження.

Феноли – це органічні речовини, що містять у молекулах гідроксильну групу, пов'язану безпосередньо з бензольним кільцем.

Функціональними називають групи атомів, що надають речовинам певних хімічних властивостей.

Циклоалкани (циклопарафіни, поліметилени, нафтени) – насичені вуглеводні циклічної будови, які утворюють гомологічний ряд із загальною формулою C_nH_{2n} або $(CH_2)_n$.

Штучні елементи – це елементи, одержані під час перебігу ядерних реакцій (елементи з № > 94).

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНИХ ДЖЕРЕЛ

Основна

1. Басов В. П. Хімія [Текст]: навч. посібник / В. П Басов. – К. : Каравела, 2013. – 280 с.

2. Буря О. І. Органічна хімія: Вид. 30-тє, перероб. і допов. / О. І. Буря. – Дніпропетровськ : Січ, 2016. – 174 с.

3. Глинка Н. Л. Общая химия : учеб. пособие / Н. Л. Глинка ; под ред. А. И. Ермакова. – 30-е изд., испр. – М. : Интеграл-Пресс, 2012. – 728 с.

4. Гордієнко, О. А. Аналітична хімія. Частина 1. Якісний аналіз. Лабораторний практикум / О. А. Гордієнко, М. В. Євсєєва, Н. С. Звуздецька. – Вінниця : ВНТУ, 2018. – 112 с.

5. Загальна та неорганічна хімія : підручник для студ. вищ. навч. закладів: у 2-х ч. Ч. 1 (Степаненко О. М., Рейтер Л. Г., Левадовських В. М., Іванов С. В.) – К. : Пед. пресса, 2012. – 520 с.

6. Загальна та неорганічна хімія : практикум / Слободяник М. С., Улько Н. В., Бойко К. М., Самойленко В. М. – К. : Либідь, 2014. – 336 с.

7. Загальна та неорганічна хімія. Практикум : навч. посібник. – Київ : Либідь, 2013. – 208 с.

8. Загальна хімія : підручник / Григор'єва В. В., Самійленко В. М., Сич А. М., Голуб О. А. ; за ред. Голуба О.А.) – К. : Вища шк., 2019. – 471 с.

9. Загальна хімія : навч. посібник / В. І. Кириченко. – К. : Вища шк., 2005. – 640 с.

10. Загальна хімія: підручник для студентів вищих навчальних закладів / за ред. В. А. Копілевича. – К.: Фенікс, 2016. – 840 с.

11. Корчинський Г. А. Хімія: підручник / Г. А. Корчинський. – Вінниця : Поділля-2000, 2002. – 525 с.

12. Маліновський В. В. Неорганічна хімія [Текст]: навч. посібник / В. В. Маліновський. – К. : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2013. – 184 с.

13. Михалічко Б. М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи [Текст]: навч. посібник / Б. М. Михалічко. – К. : Знання, 2014. – 548 с.

14. Органічна хімія (за новою хімічною номенклатурою) [Текст] : підручник для студ. вищих навч. закл. / Л. Д. Бобрівник [та ін.]. – К. ; Ірпінь : [б.в.] : ВТФ «Перун», 2015. – 544 с.

15. Органічна хімія [Текст] : підруч. для студ. вищ. навч. закл. / В. П. Черних [та ін.] ; ред. В. П. Черних ; Національний фармацевтичний ун-т. – Вид. 2-ге, випр. і доп. – Х. : НФаУ : Оригінал, 2018. – 752 с.

16. Органічна хімія [Текст] : підручник / Б. Д. Грищук. – Т. : Підручники і посібники, 2016. – 447 с.

17. Органічна хімія [Текст] : підручник / О. П. Гупало, О. П. Тушницький. – 2-ге вид., переробл. і допов. – К. : Знання, 2010. – 431 с.

18. Органічна хімія [Текст]: навч. посібник / Ю. В. Білокопитов, Т. А. Гаєвська, О. А. Спаська, С. В. Іванов. – К. : Вид-во Нац. авіа. ун-ту НАУ-друк, 2011. – 344 с.

19. Органічна хімія : підручник / Л. Д. Бобрівник, В. М. Руденко, Г. О. Лезенко. – К. : Ірпінь, 2006. – 544 с.

20. Органічна хімія [Текст] : навч. підручник / Л. М. Романишина [та ін.]. – Рівне : Рівненська друкарня, 2006. – 503 с.

21. Органічна хімія [Текст] : підручник / В. Я. Чирва [та ін.]. – Л. : БаК, 2009. – 996 с.

22. Органічна хімія. Теорія та практикум : навчальний посібник / Ранський А. П., Євсєєва М. В., Гордієнко О. А. ; за ред. Ранського А. П. – Вінниця : ВНТУ, 2011. – 210 с.

23. Основи загальної хімії: навч. посібник / С. Ю. Кельїна та ін. – Миколаїв : НУК, 2004. – 192 с.

24. Петрук В. Г. Хімія та основи матеріалознавства: курс лекцій / Петрук В. Г. – Вінниця : ВНТУ, 2006. – 145 с.

25. Ранський А.П. Хімія : навчальний посібник / Ранський А. П., Євсєєва М. В., Гордієнко О. А., Звуздецька Н. С. – Вінниця : ВНТУ, 2012. – 147 с.

26. Сегеда А. С. Аналітична хімія. Якісний і кількісний аналіз [Текст]: навчально-методичний посібник / А. С. Сегеда. – К.: ЦУЛ, Фітосоціоцентр. – 2003. – 312 с.

27. Сегеда А. С. Загальна і неорганічна хімія в тестах, задачах і вправах [Текст] : навч. посібник / А. С. Сегеда. – К. : ЦУЛ, Фітосоціоцентр, 2003. – 592 с.

28. Сегеда А. С. Неорганічна хімія. Пропедевтичний курс [Текст]: навч. посібник / А. С. Сегеда. – 3-є вид. – К. : Кондор, 2008. – 308 с.

29. Хімія : підручник / Г. А. Корчинський. – Вінниця : Поділля-2000, 2002. – 525 с.

30. Хімія: задачі, вправи, тести : підручник / Я. М. Каличак та ін. – Львів : Світ, 2001. – 176 с.

Інформаційні ресурси в Інтернеті

1. Каталог освітніх ресурсів з хімії [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://www.eduwiki.uran.net.ua/wiki/index.php?

2. Освітні ресурси. Хімія [Електронний ресурс]. – Режим доступу: https://sites.google.com/site/osvitnires/osvita/navcalni-pred/-himia.

Міжнародні видання

1. Каталог міжнародних журналів [Електронний ресурс]. – Режим доступу: http://abc.chemistry.bsu.by/free-journals/.

Навчальне видання

СЕРІЯ «НА ДОПОМОГУ СТУДЕНТУ УДФСУ»

Авраменко Наталія Леонідівна

Хімія

Навчальний посібник

Відповідальна за випуск *Д. Ф. Салахова*

Редактор *Н. І. Грицюк*

Форматування та
комп'ютерна верстка *Н. М. Шамардак*

Здано до друку 20.02.2020. Формат 60×84/16.
Папір офсетний № 1. Гарнітура "Times New Roman".
Друк. арк. 15.7.
Наклад 300 прим. Замовлення № 855.

Підготовлено до друку Видавничо-поліграфічним центром
Університету ДФС України
08205, вул. Університетська, 31, м. Ірпінь, Київська обл., Україна

Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до державного реєстру видавців, виготовлювачів і
розповсюджувачів видавничої продукції
Серія ДК № 5104 від 20.05.2016