**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**
**ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

**Г. В. ФЕДОРОВА**

# ХІМІЯ

**(ОРГАНІЧНА ХІМІЯ , ФІЗИЧНА ХІМІЯ ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ)**

**Конспект лекцій**

Одеса
Одеський державний екологічний університет
2018

УДК 547 (075.8); 544 (075.8); 57 (075)
**Ф 33**

Рекомендовано методичною радою Одеського державного екологічного університету Міністерства освіти і науки України як конспект лекцій (протокол №5 від 27.12. 2018 р.)

**Федорова Галина Володимирівна**
«Хімія (органічна, фізична, колоїдна)» : конспект лекцій. Одеса, Одеський державний екологічний університет, 2018. 135 с.

Конспект лекцій для студентів І курсу спеціальності 207 «Водні біоресурси та аквакультура» з дисципліни «Хімія (органічна, фізична, колоїдна)» висвітлює у стислій формі відразу 3 хімічні науки, що вивчаються у ІІ семестрі як продовження курсу «Хімія (неорганічна, аналітична)», що викладається у І семестрі. Лекції кожного розділу розглядають особливості кожної науки, їх предметну спрямованість, особливість об'єктів вивчення кожного хімічного напрямку. Конспект надає необхідний теоретичний матеріал для підготовки лекційних модулів, приклади завдань практичних модулів і забезпечує підготовку до іспиту.

Конспект лекцій може служити для самостійної роботи студента при вивченні основ хімії та її складових наук.

Конспект може використовуватись студентами закладів вищої освіти рівня вищої освіти «Бакалавр» спеціальності 207 «Водні біоресурси та аквакультура» галузі знань 20 «Аграрні науки», а також студентами спеціальностей галузі знань 10 «Природничі науки».

**ISBN 978-966-186-115-1**

© Федорова Г. В., 2018
© Одеський державний
екологічний університет, 2020

# ЗМІСТ


**ВСТУП…… 5**
**РОЗДІЛ 1. ОРГАНІЧНА ХІМІЯ…….…….. 7**
**Лекція 1. Предмет органічної хімії: об'єкт вивчення, теорії, термінологія, класифікації органічних сполук та вуглеводнів, значущість органічної хімії як науки……..……... 7**
**1.1.1. Об'єкт вивчення…….……..... 7**
**1.1.2. Джерела……..…….……. 7**
**1.1.3. Головні теорії……..…….……..... 8**
**1.1.4. Основна термінологія……. 10**
**1.1.5. Класифікація органічних сполук……. 15**
**1.1.6. Класифікація вуглеводнів…….……. 16**
**1.1.7. Загальні правила номенклатури IUPAC ……..…….……. 17**
**1.1.8. Значущість органічної хімії……... 19**
**Лекція 2. Вуглеводні аліфатичні лінійні і циклічні…… 19**
**1.2.1. Алкани……. 20**
**1.2.2. Циклоалкани – вуглеводні насичені замкнені …… 24**
**Лекція 3. Вуглеводні аліфатичні ненасичені…… 29**
**1.3.1. Алкени – сполуки з подвійним зв'язком…….. 29**
**1.3.2. Алкіни – сполуки з потрійним зв'язком……... 33**
**Лекція 4. Вуглеводні ароматичні та гетероциклічні……... 37**
**1.4.1. Арени, або ароматичні вуглеводні……. 37**
**1.4.2. Гетероциклічні сполуки……... 44**
**Лекція 5. Функціональні оксигеновмісні похідні вуглеводнів…….. 50**
**1.5.1. Спирти……. 50**
**1.5.2. Феноли, або ареноли: загальна характеристика…….…… 55**
**Лекція 6. Оксигеновмісні карбонільні похідні вуглеводнів…….…….. 59**
**1.6.1. Альдегіди і кетони: загальна характеристика карбонільних сполук…….. 59**
**1.6.2. Альдегіди і кетони: будова, фізичні та хімічні властивості, методи одержання …….……. 61**
**Лекція 7. Карбонові кислоти і амінокислоти…… 65**
**1.7.1. Карбонові кислоти……. 65**
**1.7.2. Амінокислоти…….……. 74**
**РОЗДІЛ 2. ФІЗИЧНА ХІМІЯ…….. 83**
**Лекція 8. Предмет, завдання фізичної хімії, енергетика та термодинаміка хімічних процесів…….……..... 83**
**2.8.1. Об'єкт вивчення і предмет та завдання фізичної хімії…….…….. 83**
**2.8.2. Основні поняття термодинаміки і термодинамічні функції……. 83**
**2.8.3. Енергетика та спрямованість хімічних процесів…… 88**
**Лекція 9. Хімічна рівновага……..…….…….. 89**
**2.9.1. Закон дії мас. Константа рівноваги…… 89**
**2.9.2. Зсув хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шателʼє……..……..… 91**
**2.9.3. Встановлення напрямку зсуву хімічної рівноваги……. 92**
**Лекція 10. Кінетика хімічних реакцій……..... 93**
**2.10.1. Основні поняття хімічної кінетики……..… 93**
**2.10.2. Закон Гульдберга і Вааге…….….. 94**
**2.10.3. Залежність швидкості реакції від різних параметрів…….. 94**
**2.10.4. Правило Вант-Гоффа, рівняння Арреніуса……...…… 95**
**2.10.5. Реакцій з декількома активованими комплексами. Катіліз, його види……. 96**

**Лекція 11. Електрохімічні процеси ……..…..… 99**
**2.11.1. Окиснювально-відновні процеси……..……... 99**
**2.11.2. Гальванічні елементи. Рівняння Нернста…….. 102**
**2.11.3. Корозія металів: види, захист……... 106**
**Лекція 12. Електроліз……..……..…. 111**
**2.12.1. Електроліз: визначення, види, закони…… 111**
**2.12.2. Явища електродної поляризації…….……... 115**
**РОЗДІЛ 3. КОЛОЇДНА ХІМІЯ……... 118**
**Лекція 13. Введення у колоїдну хімію. Гетеродисперсні системи…….…… 118**
**3.13.1. Колоїдна хімія: предмет, історія та значення у житті планети……..... 118**
**3.13.2. Гетеродисперсні системи: параметри, види класифікацій…….. 119**
**3.13.3. Методи одержання, молекулярно-кінетичні та оптичні властивості……..…… 122**
**3.13.4. Явища електрофорезу та електроосмосу……..... 124**
**Лекція14. Поверхневі явища……..…….…… 125**
**3.14.1. Поверхнева енергія та поверхневий натяг……. 125**
**3.14.2. Явище адсорбції……... 127**
**3.14.3. Ефект змочування……... 129**
**Лекція 15. Стабільність і руйнування колоїдних систем……... 130**
**3.15.1. Будова подвійного електричного шару……... 130**
**3.15.2. Електрична будова колоїдних частинок……. 130**
**3.15.3. Явище коагуляції: види, механізм коагуляції, фактори стійкості……. 132**
**Література……..... 135**

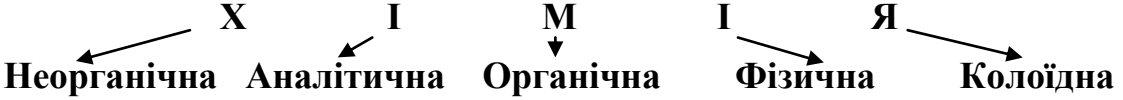
## Скорочення

англ. – англійський (-а)
амер. – американський
АО – атомна орбіталь
БПК – біохімічний показник кисню
ВМС – високомолекулярні сполуки
*відп.* – відповідно
*грецьк.* – грецька мова
Да (Da) – Дальтон (одиниця вимірювання *A* і *M*)
*див*. – дивись
ДФ – дисперсна фаза
ДС – дисперсне середовище
*лат*. – латинська мова
млн – мільйон
*напр*. – наприклад
нім. – німецька мова
рівн. – рівняння
рос. – російський
т. кип. – температура кипіння
т. топ. – температура топлення
тис. – тисяч(а)
ФАР – фізіологічно активні речовини
*франц*. – французький

# ВСТУП

1. Напрямки вивчення речовини в хімії: неорганічна, аналітична, органічна, фізична і колоїдна хімії, та основні хімічні поняття.
2. Предмет органічної хімії.
3. Предмет фізичної хімії.
4. Предмет колоїдної хімії.

Конспект лекцій підготовлено для майбутніх фахівців за спеціальністю 207 «Водні біоресурси та аквакультура», які безпосередньо вивчають дисципліну «Хімія». Дисципліна складається з 5 розділів, кожен з яких являє собою окрему частину хімічної науки:




У І семестрі відбулося вивчення неорганічної та аналітичної хімії, розглянуті запитання виникнення хімії, її розвитку, основні закони хімії, головні поняття хімії, будова та класи речовин, методи хімічного аналізу.

Вам відомо, що матеріальна частина світу складається з двох тісно пов'язаних складових – ***речовини*** та ***поля***. ***Речовина*** – це вид матерії, що у певних умовах має сталі конкретні фізичні та хімічні властивості. Хімічною формою руху речовини (матерії) є хімічні перетворення, тобто хімічні реакції. Матеріальними носіями хімічної форми руху є атоми і молекули.

***Молекула*** – це найменша частинка речовини, що зберігає її хімічні властивості. Молекули складаються з атомів. Хоча деякі речовини (солі, метали) не мають молекулярної структури і у них інші складові.

***Атом*** – найменша складова частинка молекули, що зумовлює її склад і будову.

Сучасні уявлення про склад речовини можна уяснити за схемою:

На основі шкільного курсу хімії та вивчених хімічних розділів ми починаємо вивчати наступні розділи. Визначимо предмет кожного з цих хімічних напрямків.

Сучасне визначення **предмета органічної хімії** розглядає її як науку, що вивчає сполуки Карбону, а саме – вуглеводні й їх функціональні похідні (спирти, етери, естери, альдегіди, кетони, карбонові кислоти, а також галогено-, нітро- та амінопохідні), їх склад, властивості, перетворення, методи виділення з природних джерел і шляхи синтетичного одержання. Історично органічна хімія виникла як хімія сполук, які є основою життя та продукуються живими організмами, тому і назва. Однак зараз синтезовано речовини цієї природи, але аналогів їх серед природних речовин немає, наприклад, пінопласт, органічне скло, краун-етери.

**Метою** науки є пізнання складу речовин живої природи, а також, відповідно визначенню видатного французького хіміка Ш.Ф. Жерара, «…метою органічної хімії є пізнання способів одержання органічних речовин поза живої природи».

**Головні завдання органічної хімії** – це (1) досконале вивчення складу і властивостей природних сполук, (2) одержання їх синтетичним шляхом або синтез їх природних аналогів – речовин із заданими корисними властивостями, а також (3) створення прогресивних технологій і методів синтезу, що задовольняють вимоги екології.

Вперше термін «органічна хімія» ввів Й.Я. Берцеліус у 1806 р., але перший з п'яти періодів розвитку органічної хімії відноситься до часів II – IV ст. н.е., коли відомі на той час людські цивілізації одержували та відкривали нові органічні речовини для життєвого використання.

**Фізична хімія** – це самостійна наука, що вивчає взаємозв'язок фізичних та хімічних явищ. За визначенням М.В. Ломоносова: «Фізична хімія – це наука, яка на основі положень та дослідів фізики пояснює те, що відбувається у змішаних тілах при хімічних реакціях». Оскільки вперше термін «фізична хімія» застосував М.В. Ломоносов, який і дав їй визначення, його вважають засновником цієї науки у 1752 р.

**Головна мета фізичної хімії** – передбачати проходження хімічного процесу в часі та його кінцевий результат за різних умов на основі даних про будову і властивості молекул речовин, що створюють систему.

Таким чином, фізична хімія використовує закони фізики для пояснення хімічних явищ і процесів у природі. Класична фізична хімія складається з наступних розділів, вивчення та сутність яких і визначає її **основні завдання**:

1. Хімічна термодинаміка.
2. Хімічна рівновага та кінетика хімічних процесів.
3. Електрохімія.

**Колоїдна хімія** також є важливою складовою хімічної науки, оскільки всі природні системи є колоїдними – повітря, прісна та морська води, мул, дими, туман, ін. Колоїдна хімія є відносно молодою наукою, вона виникла всередині 19 ст., хоча явища і властивості гетерогенних систем спостерігали і раніше, а з стародавніх часів використовували колоїдно-хімічні процеси та властивості колоїдних систем (одержання фарб, глазурі, кераміки, вироблення шкір). Часом її формування як науки вважають початок XX ст. Її важливість зосереджується на тому, що всі природні явища (світанок та захід сонця, веселка, колір неба, дифузія та ін.) і агрегаційна стійкість природних систем пояснюються особливостями колоїдних систем, їх молекулярно-кінетичними, електрохімічними та оптичними властивостями, специфічною будовою частинок колоїдного ступеня дисперсності, вивчення яких й визначає **основні завдання** цієї науки.

**Метою колоїдної хімії** є вивчення гомогенних і гетерогенних систем різного ступеня дисперсності, а також складу та специфіки колоїдних

систем та їх незвичайних властивостей, будови частинок дисперсної фази, поверхневих явищ на межі розділу фаз.

Хімія є наукою експериментальною, саме дослід з його дивною магією потребує пояснень і створює теоретичні основи хімії. Потужний триумвірат теоретичного базису, практичного досвіду та бажання до пізнання обов'язково стане запорукою успішного та ефективного оволодіння хімічними знаннями. Все про хімічні речовини, магію і таємниці королеви наук – хімії, буде відомо тобі, шановний студенте, якщо з повагою поставишся до дисципліни, світ якої охоплює природні речовини біосистем, надзвичайні штучні сполуки і чарівні процеси між речовинами!

# РОЗДІЛ 1. ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

## Лекція 1. Предмет органічної хімії та теоретичні відомості

1.1.1. Об'єкт вивчення.
1.1.2. Джерела органічних речовин.
1.1.3. Головні теорії органічної хімії.
1.1.4. Основні концепції та термінологія органічної хімії.
1.1.5. Класифікація органічних сполук.
1.1.6. Класифікація вуглеводнів.
1.1.7. Правила номенклатури IUPAC.
1.1.8. Значущість науки.

За сучасним визначенням, **органічна хімія –** це природознавча фундаментальна наука про сполуки унікального хімічного елемента Карбону, яка вивчає їх будову, взаємний вплив і просторове розташування атомів, перетворення, методи одержання і можливості практичного застосування. У принципі, визначення Й. Берцеліуса (1806) про «органічну хімію як хімію сполук Карбону» збереглося досі і є найвдалішим серед усіх відомих.

**1.1.1. Об'єктом** вивчення органічної хімії **є** жива речовина планети. Органічна хімія вивчає всі органічні речовини, які містять живі організми (кров, тканини, волосся, лімфу, хлорофіл, порфірини та ін.), є продуктами життєдіяльності організмів (віск, прополіс, деревинні смоли, сечовина, гуано, слина) або утворилися в результаті різноманітних процесів розкладання органічної речовини за певних умов і тривалого часу (нафта, вугілля, природний газ, торф, сланці, озокерит).

**1.1.2. Джерелами** одержання органічних речовин є будь-які рослинні об'єкти: деревина, листя, насіння, плоди, трави, квітковий пилок, гриби. Їх обробкою виділяють целюлозу, живильні речовини (крохмаль, сахарозу, глюкозу, фруктозу), рослинні волокна (бавовну), отрути (алкалоїди, лектини, глікозиди, напр., соланін), мікотоксини (ергоалкалоїди), вітаміни, ефірні масла (ізопреноїди, напр., камфору, скипидар, ментол), харчові олії (з насіння соняшника, плодів оливи, ін.), білки (із сої), лігнін, грибкові антибіотики (пеніциліни, фітоалексини) і дріжджі, рослинні ферменти (уреазу).

Тваринні організми теж є важливим джерелом органічних речовин: харчових білків для ін. тварин і людини (м'язова маса, желатин), цінних вуглеводів (бджолиний мед), жирів (вершки і масло з молока), тваринних волокон (шовк, бавовна), крім того, з них одержують важливі гормони (інсулін), антибіотики (цефалоспорини), ферменти (напр., трипсин, пепсин людини, ендонуклеазу з кишкової палички).

**1.1.3. Головні теорії органічної хімії.** Виділенню органічної хімії у самостійну науку передувало руйнування ідей **теорії віталізму** (від *лат. visvitalis – життєва сила*) – ідеалістичного вчення, корінням якого вважають фантастичні уявлення Парацельса про загальний «регулятор» і «збудник життя», за назвою «архей», який керує хімічними реакціями в організмах. Синтетичне одержання природних речовин, що наочно відбувається без участі життєвих процесів і віта-сили, є доказом матеріалістичності світу і руйнуванням віталістичної концепції. Саме у XIX ст. блискучі синтези Ф. Велера щавлевої кислоти з диціану:

$$(CN)_2 + 4H_2O \rightarrow (COOH)_2 + 2NH_3);$$

сечовини з $CO_2$ і $NH_3$: $CO_2 + 2NH_3 \rightarrow H_2N–CO–NH_2 + H_2O$ (у 1828 р.); одержання у 1851 р. С. Канніццаро сечовини: $NH_2CN + H_2O \rightarrow H_2N–CO–NH_2$; ацетатної та мурашиної кислот нім. хіміком-органіком А.В.Г. Кольбе; жироподібної речовини франц. хіміком М. Бертло, 1854 р., цукристих речовин – суміші моноз, т. зв. метиленітану, О.М. Бутлеровим (1861 р.) повністю звільнили органічну хімію від антинаукових віталістичних переконань.

Успіхи хімії взагалі і певний ступінь розвитку органічної хімії дозволили створити ще на початку XIX ст. теорії, які додавали поштовхи до прогресу цієї науки. **Теорія флогістону** як матеріальний початок горючості (Г.Е. Шталь, 1703 р.) і **киснева теорія** А. Лавуазьє (1777 р.) на початку XIX ст. безнадійно застаріли. Ранні теоретичні припущення А. Лавуазьє про двоїстість складу хімічних сполук стали основою нової теорії – **дуалізму,** який зводив причину хімічної спорідненості до дії електростатичних сил між частинками. Загальновизнаною теорією стала **електрохімічна теорія споріднення** Й.Я. Берцеліуса (1819 р.), яку він розвив, спираючись на однойменну теорію Г. Деві, висунуту в 1807 р. На її основі був створений ряд електронегативності елементів, побудовано класифікацію сполук, розвинені поняття про ізомерію і полімерію, поширені закони стехіометрії на органічні сполуки. У 1828 р. Ж.Б.А. Дюма разом з П. Булле запропонували **етеринну теорію** заміщення, спираючись на відкриття в діетиловому етері, етиловому спирті та етилені радикала одного і того ж складу – *етерину*.

Пізніше (1828-1840 рр.) було створено **теорію складних радикалів**, за якою хімічні реакції органічних сполук уявлялися як перехід незмінних угруповань від одного реагенту до ін.

У 1835-37 рр. О. Лоран запропонував **теорію ядер**, за якою всі органічні сполуки є похідними вуглеводнів як основних ядер, потім виникла **унітарна теорія** (де молекула розглядалася як єдина система атомів, т. зв.

«унітарна система», (1848 р.), а трошки пізніше – **теорія типів** (1851 р., автор Ш.Ф. Жерар), що розглядала органічні сполуки як аналоги неорганічних.

Важливим внеском у теорію будови речовин було відкриття **явища ізомерії** незалежно Ю. Лібіхом і Ф. Велером у 1823 р. введення Й.Я. Берцеліусом уявлень про **алотропію** (1841 р.), встановлення **явища гомології** як загальної закономірності, що об'єднує органічні сполуки в певні ряди, і визначення гомологічної різниці $–CH_2–$ Ш.Ф. Жераром (1844 р.).

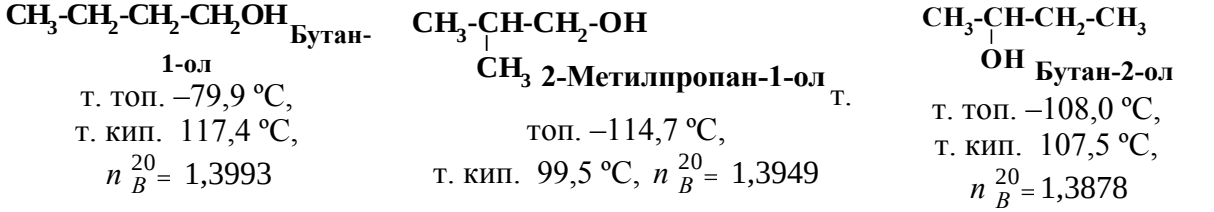
Достойні уваги створення Ю. Лібіхом першої **теорії каталізу** (1839 р.), поняття Е. Франкланда про «сполучену силу» – попередницю валентності (1852), формулювання Ф.А. Кекуле **теорії валентності** у 1858 р.

«**Нова хімічна теорія**» А. Купера (1858 р.) встановила хімічну спорідненість як фактор утворення сполук і її вищий ступінь для Карбону – IV, експериментально вона постулювала здатність С утворювати С–С-зв'язки.

Апофеозом створення цільної наукової теорії, яка стала основою органічної хімії і систематизувала всі попередні теоретичні уявлення в сучасну стрункую систему з можливостями передбачення властивостей хімічних сполук та існування нових структур, з'явилася **теорія хімічної будови органічних сполук**. Її автор – рос. хімік О.М. Бутлеров, з повідомленням «Про хімічну будову речовин» виступив на з'їзді природознавців і лікарів у м. Шпейєрі (Німеччина, 1861 р.) з такими положеннями теорії:

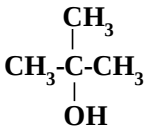
- Атоми хімічних елементів, з яких складається молекула, сполучаються один з одним у певному порядку щодо їхньої валентності. Хімічна будова – це порядок сполучення та характер зв'язків атомів в молекулі.
- Хімічна будова молекули, також як і її якісний і кількісний склад, визначає фізичні та хімічні властивості речовини.
- Природа органічної сполуки визначається не тільки якісним і кількісним складом, але й хімічною будовою молекули.

Це положення не тільки пояснює сутність **структурної ізомерії** – існування сполук однакового якісного і кількісного складу, але з різною структурою молекул, тому й різними хімічними і фізичними властивостями, але й дозволяє передбачити існування нових речовин, напр., для бутанолу $C_4H_9OH$ може бути складено чотири ізомерні формули за однаковою




брутто-формулою $\mathbf{C_4H_{10}O}$, з яких існування бутан-1-олу, 2-метилпропан-1-олу (ізобутилового спирту) і бутан-2-олу (*втор*-бутилового) до того часу було відомим, але 2-метилпропан-2-ол (*трет*-бутиловий, $n_B^{20} = 1{,}3954$, т. топ. 25,0 ºС, т. кип. 82,9 ºС) був невідомим. За теорією хімічної будови органіч-

них сполук доводилася можливість його існування, а для доказу існування структурного різноманіття ізомерії та істинності теорії хімічної будови у передбаченні нових сполук новий ізомер спирту був цілеспрямовано синтезований О.М. Бутлеровим у 1863 р.

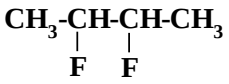


**2-метилпропан-2-ол**

### 1.1.4. Основні концепції та термінологія органічної хімії

**Біомагніфікація** – накопичення ксенобіотиків в організмах наземних і водних тварин за рахунок процесів живлення.

**Віцинальні замісники** – однакові замісники, які в сполуці розташовані поряд, на сусідніх атомах, напр., 2,3-дифлуоробутан (*порів. Гемінальні замісники*).



**2,3-Дифлуоробутан**

**Гемінальні замісники**(*від гр. hēmi – половина*) – два, зазвичай однакові, замісники, що розміщуються на одному атомі Карбону в сполуках, напр., 1,1-дибромобутан $CH_3–CH_2–CH_2–CH\mathbf{Br_2}$, *порівн. Віцинальні замісники.*

**Гібридизація** (*від лат. hybrida – нащадки*) – явище утворення нових гібридних орбіталей, деформованих і несиметричних за формою, шляхом комбінування (складання та змішування) первісних атомних орбіталей *s*-, *p*-і *d*-типу з наступним вирівнюванням їх за енергією та густиною. Види гібридизації: $sp^3$ (гібридизуються одна *s*- і три *p*-орбіталі), $sp^2$ (одна *s*- і дві *p*-орбіталі), *sp* (одна *s*- і одна *p*-орбіталь), а також *sd, spd, pd.* Гібридизація сприяє більшій площині перекриття гібридних орбіталей при утворенні хімічного зв’язку, що посилює і зміцнює зв'язок.

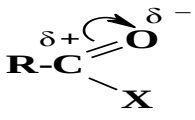
**Гомологічна різниця**(*від гр. homologia – згода*) – $CH_2$-угруповання, на яке відрізняється кожний наступний член від попереднього в будь-якому гомологічному ряду, напр., у гомологічному ряду алканів: метан $CH_4$, етан $C_2H_6$, ($CH_4 + CH_2 = C_2H_6$) або гомологічному ряду спиртів: метанол $CH_3OH$, етанол $CH_3CH_2OH$, пропанол $CH_3CH_2CH_2OH$ і т. ін.

**Гомологічні ряди** – групи споріднених органічних сполук (гомологічний ряд алкенів, спиртів, циклоалканів і т. ін.), члени яких мають загальні хімічні властивості й відрізняються один від наступного на одну гомологічну різницю $CH_2$ (суміжні члени) або кілька $n CH_2$ (якщо вони віддалені на кілька членів *n*).

**Електронегативність** – здатність атома або угруповання атомів в молекулі притягувати до себе електрони, позначається грецькою літерою $\chi$ (хі). Поняття введено фізиком Л.К. Полінгом (1901-1994 рр., США) у 1932 р.

**Електрофіл** (*від гр. ēlektrophilic – той, що полюбляє електрони*) – частинка, фрагмент сполуки або сполука з електроноакцепторними властивостями, що утворює ковалентний зв'язок з нуклеофілом за рахунок вакантної або неповної електронної орбіталі, тобто внаслідок високої спорідненості до електрона. Як електрофіли виступають сполуки-окисники.

За такою природою можуть бути: **а)** катіони $H^+$, нітронію $\overset{\oplus}{N}$, $O_2$, лужних металів, напр., $Li^+$, $Na^+$ та ін.; **б)** сполуки з електронегативними атомами, внаслідок чого утворюються полярні зв'язки, і атоми Карбону набувають частково позитивного заряду, напр.,



карбонилпохідні наведеної формули, де X = H, алкіл, –OH,–OR, Hal.

**в)** вільні радикали $\dot{R}$ або сполуки з вакантними орбіталями кислот Льюїса: $BF_3$, $AlCl_3$. Розрізняють H-електрофіли (безоксигенові кислоти); галогени ($Br^+$ та ін.), C-електрофіли – карбокатіони виду $R\overset{\oplus}{C}-$ ; S-електрофіли – сульфопохідні, напр., $-\overset{\delta+}{S}O_3H$, ін. Утворення електрофілів в реакціях за їх участю (електрофільне заміщення) відбувається через гетеролітичний розрив електронної пари: $Cl_2 \equiv [Cl\ :Cl] \xrightarrow{h\nu} Cl^+ + Cl^-$, де $Cl^+$ – електрофіл.

**Ізомерія** (*від гр. isos – однаковий + meros – частка*) – явище існування хімічних сполук з однаковим якісним і кількісним складом, тобто з однаковою брутто-формулою, але з різною будовою і тому різними фізичними, хімічними, навіть фізіологічно-активними і органолептичними властивостями. Термін «ізомерія» запропонував шведський хімік Й.Я. Берцеліус (1835), хоча саме явище відкрили нім. хіміки Ю. Лібіх і Ф. Велер у 1823 р.

**Індукційний ефект**(*від лат. inductio – наведення, збудження*) – це перенесення електронного впливу полярного зв'язку в молекулі на сусідні σ-зв'язки з ефектом їх поляризації, яка зменшується в міру віддалення від атома – учасника полярного зв'язку. Причиною виникнення індукційного ефекту є різнорідність атомів, що складають молекулу, за величиною електронегативності, і тому зсув електронної густини до більш негативного атома. Положення елемента в періодичній таблиці визначає його електронегативність: зліва направо вона збільшується (B < C < N < O < F), а вниз по групі – знижується (F > Cl > Br > I). Позначка ефекту – (±)*I*. Позначка часткового (ефективного) заряду – грецька літера δ. Надлишкова електронна густина позначається δ–, її дефіцит – δ+. Її зсув вказують *прямими стрілками* → або ← в залежності від напрямку поляризації.

Індукційний ефект діє на електронну густину хімічного зв'язку у двох напрямках, в залежності від природи замісника. У випадку електроноакцепторного (з більшою електронегативністю) замісника $\overset{\delta-}{X}$ електронна густина зміщується до замісника, і на сусідньому атомі Карбону виникає частковий, або ефективний заряд $\overset{\delta+}{C}$, тоді проявляється негативний індукційний ефект *–I,* напр., у зв'язку: >C–X: $> \overset{\delta+}{C} \xrightarrow{-I} \overset{\delta-}{X}$, якщо X – галоген, O, N, S, угруповання з ненасиченими зв'язками або з повним позитивним зарядом на атомі, сполученому безпосередньо з C: $\overset{+}{S}R_2$, $\overset{+}{S}eR_2$, $\overset{+}{N}R_3$, $\overset{+}{O}R_2$.

Збільшення *–I* відбувається за умов: 1) зростання частки атомної *s*-орбіталі (*s*-АО) у гібридній молекулярній орбіталі (МО):

$$-Isp > -Isp^2 > -Isp^3 \text{ (але для алкілу } +Isp^3\text{)};$$

2) зростання величини електронегативності $-I_F > -I_{Cl} > -I_{Br} > -I_I$, що наочно для одного і того ж елемента: $>C=^+N< > -^+NR_3 > -NO_2 > -NH_2$.

Для ланцюгових сполук з полярним замісником, відбувається зсув електронної густини в напрямку полярного замісника уздовж лінії C–C атомів ланцюга. Величина ефективного заряду зменшується з віддаленням від винуватця індукційного ефекту, тобто δ+> δδ+> δδδ+, напр.,

для $C_3H_7X$, де X має ***–I***: $\overset{\delta\delta\delta+}{CH_3}\rightarrow\overset{\delta\delta+}{CH_2}\rightarrow\overset{\delta+}{CH_2}\rightarrow\overset{\delta-}{X}$. Якщо зв'язок утворює електронодонорний (з меншою електронегативністю відносно С) замісник $\overset{\delta+}{Y}$, тоді електронна густина зсувається до атома $\overset{\delta-}{C}$, виникає *+I*: $>\overset{\delta-}{C}\xleftarrow{+I}\overset{\delta+}{Y}$, напр., якщо замісник алкіл, елементи B, Li, Na, K, угруповання з негативним зарядом на атомі, що зв'язаний безпосередньо з С: $-\ddot{\underset{\cdot\cdot}{N}}R$ і т. ін.

Незважаючи, що зв'язок $-\overset{|}{\underset{|}{C}}\leftarrow H$ слабкополярний,умовно прийнято $I_{C-H} = 0$, відносно нього замісники класифікують за величиною ефекту:

***–I***-ефект, $\overset{\delta-}{X}$ : $-NO_2 > -C\equiv N > -SO_3H > -F > -OR > -Cl > -NR_2 > -Br > -I >$

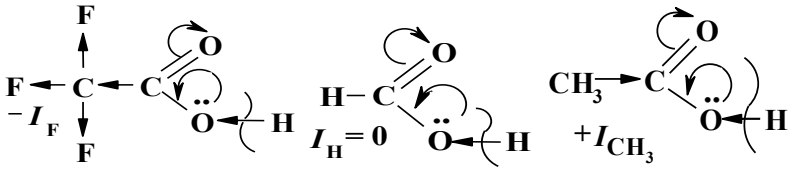
$$-C\equiv CR > -\langle\bigcirc\rangle > -CH=CH_2 > -CR=CR_2$$

*+ I*-ефект, $\overset{\delta+}{Y}$ : $-\ddot{N}R > -\ddot{O}: > \ddot{C}- > =\ddot{N} > -\ddot{O}: > -\ddot{Se}: > -\ddot{S}: -\ddot{O}:$;

$$-C(CH_3)_3 > -CH(CH_3)_2 > -CH_2CH_3 > CH_3 > H.$$

Зменшення стабільності карбокатіонів зі зменшенням величини *+I*-ефекту спостерігають у ряду: $-\overset{\oplus}{C}(CH_3)_3 > -\overset{\oplus}{C}H(CH_3)_2 > -\overset{\oplus}{C}H_2CH_3 > \overset{\oplus}{C}H_3$.

Вплив індукційного ефекту замісника на властивості сполук можна ілюструвати на силі карбонових кислот, яка збільшується за рахунок дії ***–I***-ефекту флуоро-замісників на сусідньому від карбоксилу –COOH атомі С:




**I – 2,2,2-трифлуороетанова кислота,** $K_a = 0{,}588$ **II – метанова кислота,** $K_a = 17{,}7\cdot10^{-5}$ **III – етанова кислота,** $K_a = 1{,}75\cdot10^{-5}$

**Карбаніон** – проміжна частинка деяких хімічних реакцій з негативним зарядом, розташованим безпосередньо на атомі Карбону. Локалізація неподіленої пари електронів на Карбоні через гетеролітичне розщеплення одного із зв'язків С–Н перетворює молекулу на аніон з тетраедричною просторовою будовою. Класичний стабільний карбаніон – це аніон циклопентадієнілу:

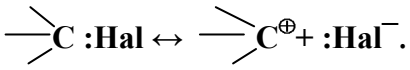
$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}: H \leftrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{\ddot{C}}}^{-} + H^{\oplus}$$

Карбаніон

**Карбени** – це особливі бірадикали, які на відміну від звичайних бірадикалів з одним неспареним електроном на кожному з двох атомів $\dot{C}-\dot{C}$, мають два неспарені електрони, розташовані на одному атомі Карбону, напр, метилен-бірадикал, або карбен $\dot{C}H_2$, дибромокарбен $\dot{C}Br_2$ та ін.

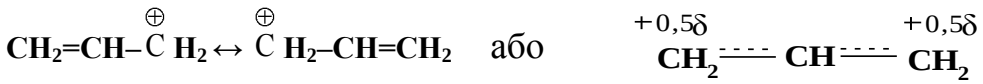
**Карбокатіон** – проміжна частинка деяких хімічних реакцій з позитивним зарядом на атомі Карбону, що має стан гібридизації $sp^2$. Їх виникнення поширене під дією радіаційного опромінення, реакцій ізомеризації

алканів або приєднання протона, а також за рахунок йонізації полярних зв'язків:



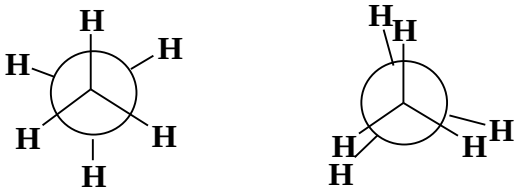

Карбокатіон

Класичний приклад – це алілкарбокатіон, відносно стабільний стан якого є результатом вирівнювання електронної густини вздовж зв'язків:




**Конфігурація** (*від лат. configuratio – розташування, надання форми*) – просторова будова молекули з певним розташуванням атомів як складових структурних одиниць молекули, причому обертання навколо простих зв'язків атомів не може привести до іншої нової форми.

**Конформація** (*від лат. conformatio – форма, розташування*) – просторова форма молекул органічних речовин (зокрема макромолекул біополімерів), що виникає шляхом вільного обертання певних частин молекул навколо простих С–С-зв'язків без їх розриву. Відомий приклад – численні просторові конформації етану, завдяки безперервному обертанню атомних угруповань С–Н відносно осі С–С (зображено два атоми С: один – колом, другий – крапкою посередині кола). Найбільш стійкі конформації мають назву **конформерів.**




*а* *б*

Проекційні формули етану за Ньюменом: *а*) загальмований конформер; *б*) заслонений (затінений) конформер

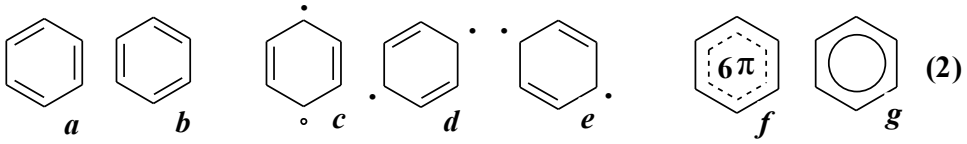
**Кон'юговані, або спряжені зв'язки (сполуки)** – це такі подвійні зв'язки, що в сполуках чергуються з простими зв'язками: С=С–С=С. Сполуки, що їх містять належать до кон'югованих, до них відносяться 1,3-бутадієн – **$H_2C$=CH–CH=$CH_2$**, бензен та ін.

**Кумульовані сполуки (зв'язки) –** алкадієнові сполуки, що містять подвійні зв'язки при одному атомі Карбону, напр., ален **$CH_2$=C=$CH_2$;** подвійні зв'язки, що розташовані біля одного й того ж атома Карбону, називають *кумульованими*, на відміну від *ізольованих* (**$CH_2$=CH–$CH_2$–CH=$CH_2$**) і *спряжених, або кон'югованих, див. відп*.

**Локант** – це номер атома Карбону у С–С-ланцюзі органічних сполук при нумерації найдовшого ланцюга для вказівки розташування замісників**.**

**Мезомерія** (*від гр. mesos – середній + meros – частина, тобто між частинами*) – стан, коли дійсна структура молекули пояснюється сукупністю абстрактних граничних структур, деяких взаємопов'язаних формул, які окремо не існують, але нібито їх поєднання віддзеркалює дійсний стан молекули. Класичний приклад: спряжена система бутадієну (1) і бензену (2) – формули Кекуле *a* і *b* та структури *c, d, e*, де неспарені електрони в положеннях 3 і 6, але між ними існує слабка взаємодія через близьку відстань, а також системи *f* (формула Робінсона) і *g* (бензен Полінга) з вказівкою пунктиром або колом, *відп*., рівномірно делокалізованих за площиною ядра

$CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ або $CH_2{\cdots}CH{\cdots}CH{\cdots}CH_2$ (1)



(2)

6 π-електронів подвійних зв'язків. Розробка концепції мезомерії належить англійському хіміку-теоретику К. Інгольду (1893-1970 рр.).

**Мезомерний ефект** – один з видів впливу замісника на розподіл електронної густини в компланарній молекулі; для нього є характерною здатність замісника взаємодіяти із сусіднім подвійним зв'язком з виникненням поляризації цього зв'язку, точніше, участі *p*-вакантних орбіталей, *π*- або *n*-електронів неподіленої пари *p*-атомної орбіталі замісника у створенні т. зв. *π-p-, π-π-, p-π-спряження*. Позначкою мезомерного ефекту і напряму зсуву електронної густини, на відміну від *I*-ефекту, є *зігнута стрілка*, яка показує які електрони зміщуються та до яких зв'язків або атомів відбувається зсув, а також літера із знаком ±*M*. Знак мезомерного ефекту визначається зарядом, якого набуває замісник. $CH_2{=}CH{-}CH_2$ (5) **+*M*-ефект** зміщення електронної густини в напрямку подвійного зв'язку виникає у випадку електронодонорних властивостей замісника, *напр.*, $-\ddot{O}:^-$, $-\ddot{O}R$, $-\ddot{O}R_2$, $-\ddot{N}R_2$, $-\ddot{H}al:$, $-\ddot{N}H_2$, $>\ddot{C}-$. **–*M*-ефект** зміщення електронної густини виникає в напрямку замісника є наслідком його акцепторних властивостей: $\overset{\delta+}{C}{=}\overset{\delta-}{N}R$, $\overset{\delta+}{C}{=}\overset{\delta-}{C}R_2$, $\overset{\delta+}{C}{\equiv}\overset{\delta-}{N}$, $>\overset{\delta+}{C}{=}\overset{\delta-}{O}$, $-\overset{\delta+}{N}\overset{\delta-}{O}_2$, $-\overset{\delta+}{N}\overset{\delta-}{O}$, $-\overset{\delta+}{S}\overset{\delta-}{O}_2$.

**Мономер** (*від грецьк. monos – один +meros – частина*) – вихідна сполука для синтезу полімерів, як в природних умовах (біополімери), так і в лабораторних (штучні полімери). Особливістю мономерів є наявність подвійних зв'язків (ізопрен, етен) або функціональних груп (аміно-, карбонил), завдяки яким відбувається з'єднання мономерів у довгі ланцюги полімерів: $n\underset{\text{Мономер}}{CH_2{=}CH_2} \xrightarrow{T\,^\circ C} \underset{\text{Полімер}}{-(CH_2{-}CH_2)_n-}$

**Нуклеофіл** (*від лат. nucleus– ядро + гр. phileō – люблю*) – електронодонорна частинка, яка має підвищену електронну густину або електронну пару, яку в реакціях для утворення зв'язку нуклеофіл надає електрофілові.

**Олігомер** (*від гр. oligos – небагато + meros – частина*) – різновид полімерів з відносно невеликою $M_r$ (до $10^4$), ступінь полімеризації до 200.

**Полімер** (*від гр. polymerēs – складений з багатьох частин*) – хімічні сполуки природного та синтетичного походження, що мають високу молекулярну масу від кількох тис. до млн Да і ланцюгову будову молекул з однаковими ланками, що багато разів повторюються. За походженням розрізняють **природні полімери** – білки, нуклеїнові кислоти, полісахариди, каучук; **штучні**, *напр.*, ацетатне волокно, та **синтетичні –** поліакриламід $[-CH_2-CH_2(CONH_2)-]_n$, поліізопрен $[-CH_2-C(CH_3){=}CH-CH_2-]_n$, де *n* – понад $10^3$.

### 1.1.5. Класифікація органічних сполук

Все різноманіття органічних сполук можна класифікувати на основі різновидів карбонового ланцюга відкритого і замкненого, див. схему 1.1.1.

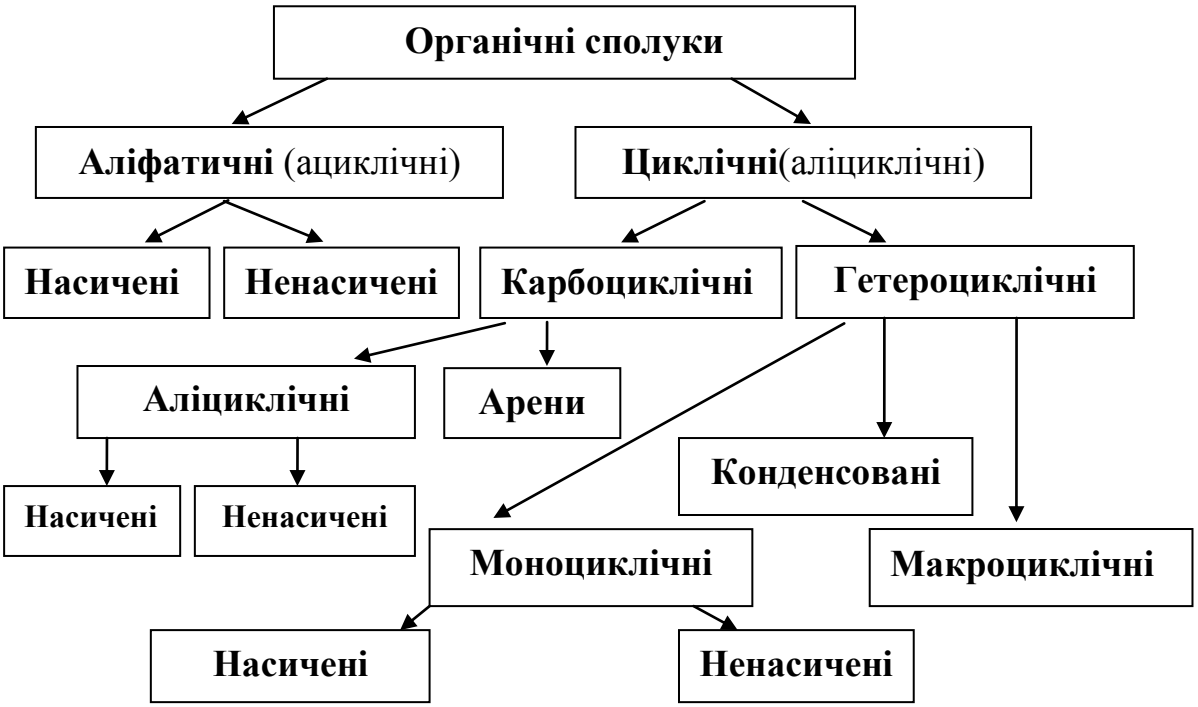
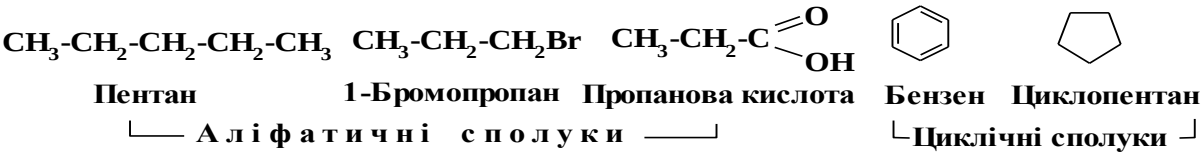



Схема 1.1.1. Класифікація органічних сполук

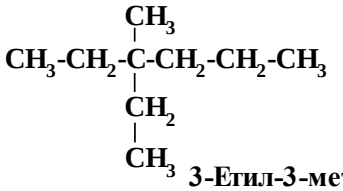
**Аліфатичні (ациклічні)** – це сполуки з відкритим С–С-ланцюгом, на відміну від **циклічних**, ланцюг яких – замкнений:



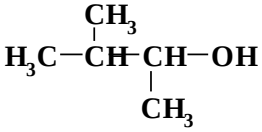

**Пентан** **1-Бромопропан** **Пропанова кислота** **Бензен** **Циклопентан**

**Аліфатичні сполуки** — **Циклічні сполуки**

Аліфатичні сполуки, ланцюг яких не має розгалужень, називають *нормальними*, напр., бутан, або *н*-бутан $CH_3–(CH_2)_2–CH_3$**,** У випадку наявності розгалужень від головного С–С-ланцюга аліфатичні сполуки відносять до *розгалужених*.



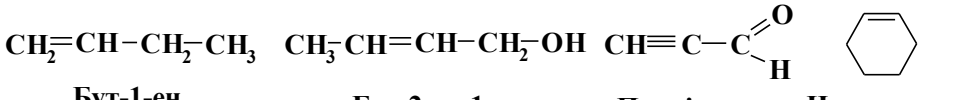

**3-Етил-3-метилгексан**




**3-Метилбутан-2-ол**

Якщо в сполуках атоми С сполучаються між собою тільки σ-зв'язками, то вони є **насиченими.**

Наявність подвійних – σ- та π-зв'язків, або потрійних – σ-, π-, π-зв'язків, відносить такі сполуки до **ненасичених**:



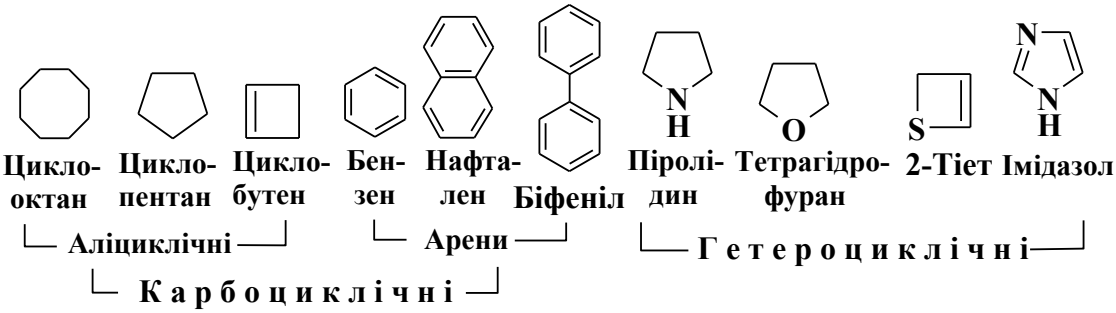

**Бут-1-ен** **Бут-2-ен-1-ол** **Пропіналь** **Циклогексен**

Циклічні сполуки, що містять у вузлах циклу тільки атоми Карбону, сполучені простими (σ-) зв'язками, називають **карбоциклічними,** наприклад:

**Циклопропан Циклобутан**

Карбоциклічні поділяються на **аліфатичні циклічні**, або скорочено **аліциклічні,** і **ароматичні**, або **арени**. Аліфатичні циклічні можуть бути насиченими (циклооктан, циклопентан) і ненасиченими, напр., циклобутен. Ароматичні бувають моноядерними (бензен) і поліядерними – конденсованими системами з мінімум 2-ма спільними атомами С і спільним зв'язком (нафтален) або з ізольованими ядрами, що сполучені σ-зв'язком (біфеніл).

Якщо кільця, крім атомів С, містять атоми О, N, S, P – **гетероатоми** (*від гр. hetero – інший*), то сполуки класифікують як **гетероциклічні:**




### 1.1.6. Класифікація вуглеводнів

Серед органічних сполук найпростішими є **вуглеводні**, що складаються, відповідно назві, з двох елементів – С і Н, але через різноманітну будову і різні зв'язки вони мають власну класифікацію, *див*. схему 1.1.2.

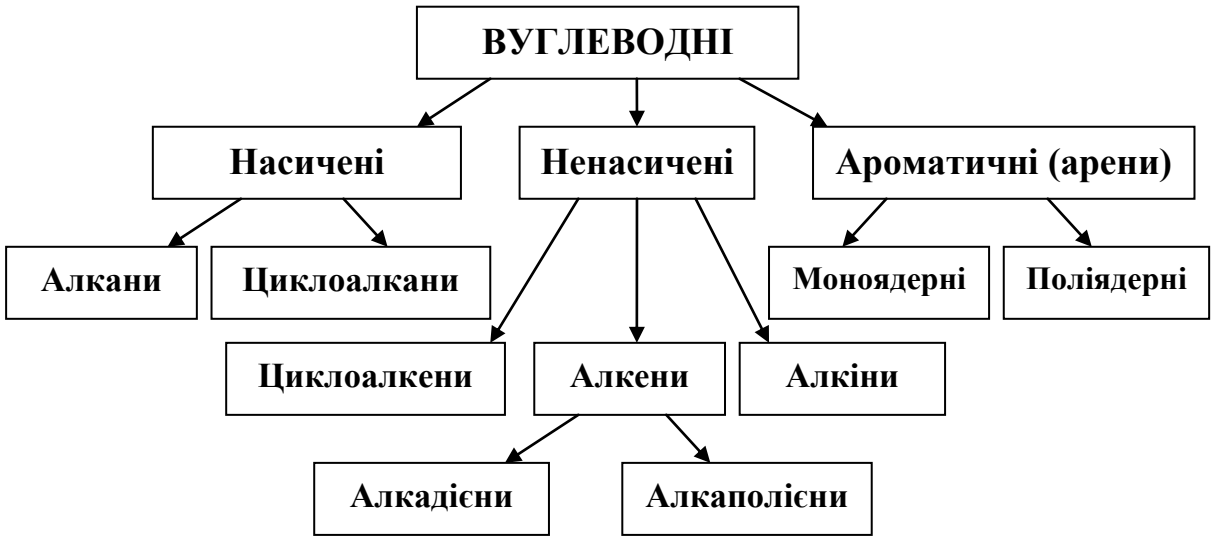



Схема 1.1.2. Класифікація вуглеводнів

Слід розуміти, що для всіх класів, наведених на схемах, існують функціональні похідні, які утворюються при заміщенні атома Гідрогену у вуглеводнях на будь-яку *функціональну групу*, наявність якої відносить сполуку до певного **класу** функціональних похідних.

### 1.1.7. Загальні правила номенклатури IUPAC.

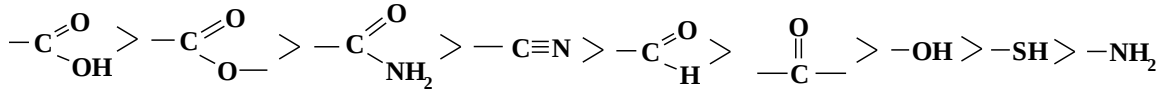
Виділення і синтез органічних речовин одразу, щоб виключити плутанину, вимагали надання їм власних назв. Так виникла перша номенклатура органічних сполук – тривіальна, або емпірична, в якій використовували для назви речовини назву джерела, з якого її одержано, напр., з тварин та продуктів їх життєдіяльності – мурашина, сечова, слизова кислоти, гуанін (*від ісп. guano – екскременти,* з гуано птахів); з однойменних рослин – лимонна, яблучна, валеріанова кислоти, індиго; з корисних копалин: нафти – нафтові кислоти, нафтени, з вугілля – кам'яновугільна смола, ґрунту (гумусу) – гумінові кислоти та ін. Деякі речовини називали на ім'я першовідкривачів, напр., спирти Назарова, спирт Фаворського, каталізатор Фріделя-Крафтса, реактив Чугаєва, реактив Толленса, кетон Міхлера. Піровиноградна кислота отримала свою назву завдяки способу одержання – піролізу. Доходило до курйозів: барбітурову кислоту, похідні якої стали першими синтетичними препаратами зі снодійною, протисудомною і наркотичною (седативною) дією, т. зв. барбітурати, її першовідкривач, нім. хімік А.І. фон Байєр, назвав на ім'я своєї коханої Барбари. Тривіальні назви – бензен, толуен, ацетилен, ацетон та ін. – використовують і досі, вони є загальноприйнятими, а також як пам'ять про минуле хімічної науки.

Розвиток науки вимагав системи, в якій назва сполуки будувалася б на певних правилах і логічних принципах. За всю історію органічної хімії було створено кілька номенклатур – раціональна (ІІ половина ХІХ ст.), Женевська (1892 р.), Льєжська (1930 р.), систематична номенклатура IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) – номенклатура Міжнародного союзу теоретичної та прикладної хімії (1957 р.)

Сучасною номенклатурою органічних сполук є замісна номенклатура IUPAC останньої редакції (1993 р.), яка дозволяє, з одного боку, застосування найпоширеніших емпіричних назв, які історично склалися, а з іншого – визначає назви сполук за певними загальноприйнятими правилами, причому в Україні вона діє з урахуванням рекомендацій Української національної комісії з хімічної термінології та номенклатури (УНКоХіТерН). Цей тандем наближає назви хімічних елементів (Вуглець – Carbonium (*лат.*) – назва за УНКоХіТерН Карбон) і органічних речовин (бензол – *benzen – бензен*) до латиниці або до назв певного класу (гліцерин – *гліцерол,* де *-ол* – суфікс класу спиртів, що не віддзеркалюється в назві «гліцерин»).

Основні принципи замісної номенклатури IUPAC:

1. Пошук і встановлення найдовшого С–С ланцюга сполуки.
2. Нумерація ланцюга, яка відбувається в залежності від класу сполуки. У випадку ненасичених вуглеводнів початок нумерації визначає наявність подвійного або потрійного зв'язку, а для функціональних сполук за старшинством функціональної групи, саме від неї йде пошук найдовшого ланцюга, а інші молодші функціональні групи вказують у префіксі. У даному ряду функціональні групи розташовані за зниженням старшинства:



3. В алканах нумерацію визначає положення замісників: той кінець ланцюга, до якого замісник розташований ближче, є початком нумерації ланцюга: $\overset{1}{C}H_3–\overset{2}{C}H(Br)–\overset{3}{C}H(CH_3)–\overset{4}{C}H_2–\overset{5}{C}H_3$– 2-бромо-3-метилпентан.

Якщо замісники на обох кінцях ланцюга алкану мають однакові номери, то початок нумерації визначається кількістю замісників на певному кінці ланцюга:

$\overset{7}{C}H_3–\overset{6}{C}H(\underline{CH_3})–\overset{5}{C}H_2–\overset{4}{C}H_2–\overset{3}{C}H(\underline{Cl})–\overset{2}{C}H(\underline{CH_3})–\overset{1}{C}H_3$– 2,6-диметил-3-хлорогептан.

Як видно з останнього прикладу, кількість однакових замісників позначається помножуючим префіксом (підкреслено); у даному випадку *ди-* (*ді-*) – два; взагалі застосовують грецькі чисельники: *три-* – 3, *тетра-* – 4, *пента-* – 5, *гекса-* – 6, *гепта-* – 7, *окта-* – 8, *нона-* – 9, *дека-* – 10.

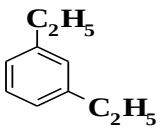
4. У назві між цифрою-локантом і буквою ставиться дефіс (рисочка), цифри перелічуються через кому, вся літерна частина назви пишеться разом.

5. Послідовність складання назви ненасиченої сполуки певного класу така:

**Префікс** (містить локанти атомів С замісників, їхні помножувачі та назви) **+ корінь** (головний ланцюг) **+ локант** найменшого з 2-х атомів С, між якими розташований кратний зв'язок **+ суфікс** простих (-ан), подвійних (-ен або єн) або потрійних зв'язків (-ін або ин) **+ локант старшої функціональної групи + її суфікс = назва сполуки.**

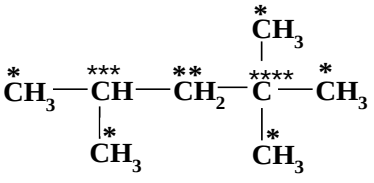
В залежності від класу сполуки в назві вказується відповідний суфікс групи, напр., $CH_3NH_2$ – метанамін. У сполуці з двома функціональними групами старша вказується у суфіксі, а молодша – у префіксі: $CH_3–CH(OH)–CHO$ – 2-гідроксипропаналь Місце локантів – **перед** префіксами і суфіксами.

Алкани мають суфікс – ***-ан***; алкени – ***-ен***, алкіни – ***-ін***.



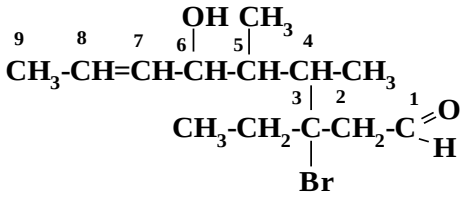
Ароматичні сполуки на основі бензену (бензолу) завжди в назві мають корінь «бензен», напр., 1,3-діетилбензен:

У С–С-ланцюзі атоми Карбону, сполучені з іншими С, мають власні назви:



*первинні* – це атоми С, що сполучені тільки з одним атомом С (помічено у формулі одною зірочкою *); *вторинні* – ті, що сполучені з двома атомами С (**); *третинні* – сполучаються з трьома С (***), *четвертинні* – з 4-ма атомами С (****).

Якщо сполука містить кілька радикалів, то вони перелічуються **за абеткою** з вказівкою локанта атома С, у якого знаходяться. Напр., складання назви за замісною номенклатурою IUPAC: функціональна альдегідна група визначає початок нумерації (вона старша, ніж –ОН), пошук найдовшого ланцюга сполуки приводить до С–С-ланцюга з 9 атомами.



3, 4, 5, 6 – локанти атомів С, що містять замісники: бром, гідроксил, етил, метил, які перелічені за абеткою як префікси у назві; 7 – найменший локант атома С, у якого розташований подвійний зв'язок його вказують **перед** суфіксом *-ен* (за правилами УНКоХіТерН).

Префікси з вказівкою локантів атомів С, біля яких є замісники, і назв цих замісників

Локант подвійного зв′язку

**3-бромо-6-гідрокси-3-етил-4,5-диметилнон-7-*ен*аль**

Префікс-помножувач

Суфікс класу альдегідів

Корінь назви сполуки, найдовший ланцюг

Суфікс сполук з подвійним зв'язком

### 1.1.8. Значущість науки «Органічна хімія»

Органічна хімія – це наука, що виникла під впливом людських потреб, а її розвиток завжди визначав певний рівень розвитку цивілізацій на планеті. Нині органічна хімія сформувала спеціальний напрямок – «зелена хімія», головне завдання якої – зробити промислові хімічні процеси безвідходними, щоб шкідливі скиди не потрапляли до компонентів біосфери.

За останні 30 років органічний синтез відкрив кілька новітніх класів сполук, хімія яких швидко розвивається: це цікаві незвичайні макроциклічні структури краун-етерів, криптандів, каліксаренів та їх комплексів.

Зараз органічна хімія здатна створити полімер із неіснуючих мономерів або молекул, які мають стан постійного перегрупування (бульвалени), вона створює специфічні запахи (грибів, м'яса, цитрусів, зелених яблук, огірків, кави, ін.) і навіть смаки (бананів, шоколаду), вона може примусити танцювати молекули метациклофанів, створити структури, які вражають уяву – молекули-вузли, стрічки Мебіуса, катенани, ротаксани…

Теоретичний фундамент органічної хімії XXI ст. ґрунтується на сучасних електронних і стереохімічних уявленнях, що сприяє як бурхливому розвитку органічного синтезу, так і розквіту інноваційних технологій.

Отже, значущість знань з органічної хімії є у розумінні органічного світу біосфери, будови і властивостей речовин органічної природи, які складають основу життя і таких, що є шкідливими для неї. Ці знання сприяють формуванню комплексу знань про природу, у т. ч. про гідросферу та умови існування її мешканців,з метою зберігання природного середовища та його біоресурсів, а також їх розквіту або відновленню.

## Лекція 2. Вуглеводні аліфатичні лінійні та циклічні

1.2.1. Алкани – вуглеводні насичені лінійні.

1.2.2. Циклоалкани – вуглеводні насичені замкнені.

До аліфатичних(*від гр. áleiphar – олія, смола, жир*) сполук з відкритим (незамкненим) ланцюгом атомів С–С з простими зв'язками належать насичені вуглеводні – **алкани,** при замиканні такого ланцюга утворюються **циклоалкани,** або **аліциклічні** сполуки – це *скор.* від **алі**фатичні циклічні.

## 1.2.1. Алкани

**1.2.1.1. Загальна характеристика. Алкани**, або насичені вуглеводні, або **парафіни** (від *лат. parrumaffinis – малоактивний, який не має спорідненості,* термін належить нім. хіміку К. Райхенбаху), або за найновітнішою назвою – **карбани** – це сполуки гомологічного ряду метану з простими σ-зв'язками між С–С атомами ланцюга, загальна формула $C_nH_{2n+2}$, що відрізняються один від одного на гомологічну різницю $–CH_2–$. Через лінійність ланцюгів їх також називають ациклічними (нециклічними). Стан гібридизації атомів Карбону алканів – $sp^3$. У метані 4 неспарених електрони збудженого атома С*: один *s*- і три *p*-електрони, утворюють 4 гібридні орбіталі з осями, спрямованими до вершин тетраедра, кут 109°28′.

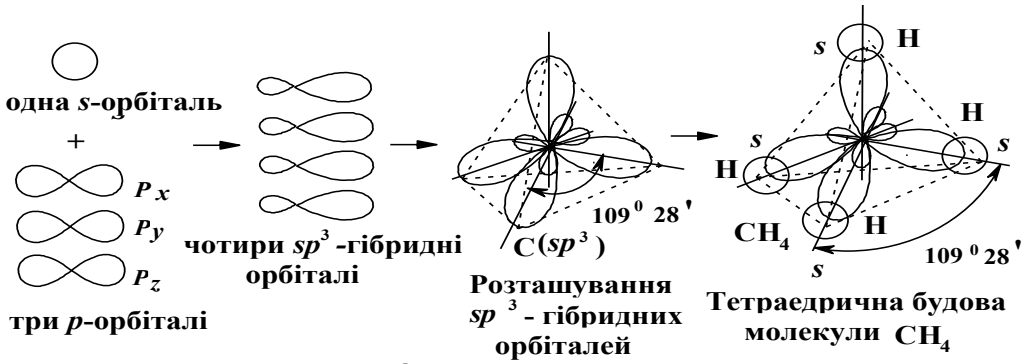



Схема1.2.1. Утворення $sp^3$-гібридних орбіталей і σ-зв'язків в метані

Назви і формули гомологів ряду метану та їх радикалів, а також важливі фізичні властивості та кількість ізомерів представлені у табл. 1.2.1.

Залишок алкану, що утворюється після відокремлення від молекули атома Н, називають ***алкілом***, або радикалом, і позначають Alk або R–. Назва первинних залишків утворюється шляхом заміни суфікса *–ан* на *–іл* або *-ил.*

**Таблиця 1.2.1 – Гомологічний ряд алканів**

| Назва | Формула | $T_{кип.}$ | $T_{топ.}$ | Первинний радикал | Кількість ізомерів |
|---|---|---|---|---|---|
| Метан | $CH_4$ | -161,5 | -184,0 | Метил $CH_3–$ | 1 |
| Етан | $C_2H_6$ | -88,3 | -172,0 | Етил $C_2H_5–$ | 1 |
| Пропан | $C_3H_8$ | -42,2 | -189,9 | Пропіл $C_3H_8–$ | 1 |
| Бутан | $C_4H_{10}$ | -0,5 | -135,0 | Бутил $C_4H_9–$ | 2 |
| Пентан | $C_5H_{12}$ | 36,2 | -131,0 | Пентил $C_5H_{11}–$ | 3 |
| Гексан | $C_6H_{14}$ | 69,0 | -94,3 | Гексил $C_6H_{13}–$ | 5 |
| Гептан | $C_7H_{16}$ | 98,4 | -90,5 | Гептил $C_7H_{15}–$ | 9 |
| Октан | $C_8H_{18}$ | 125,8 | -56,5 | Октил $C_8H_{17}–$ | 18 |
| Нонан | $C_9H_{20}$ | 150,8 | -53,7 | Ноніл $C_9H_{19}–$ | 35 |
| Декан | $C_{10}H_{22}$ | 174,0 | -30…-32 | Децил $C_{10}H_{21}–$ | 75 |
| Ундекан | $C_{11}H_{24}$ | 195,8 | -26,5 | Ундецил $C_{11}H_{23}–$ | 159 |
| Ейкозан | $C_{20}H_{42}$ | 205,0[1] | 36,8 | Ейкозил $C_{20}H_{41}–$ | 366319 |
| Гектан | $C_{100}H_{202}$ | – | 115,4 | Гектил $C_{100}H_{201}–$ | $5{,}921\cdot10^{40}$ |

**1.2.1.2. Знаходження в природі та космосі.** Джерела алканів – нафта, природний газ, торф, сланці, озокерит та рослинні й тваринні воски.

Вміст в земній атмосфері $CH_4$ сягає $1{,}5 \cdot 10^{-4}$ % об. В атмосфері інших планет Сонячної системи вміст $CH_4$ і $C_2H_6$ значно більший: на Урані 2 %, а на супутнику Сатурна Титані вміст рідкого метану в озерах становить 1,8 %, він бере участь у колообігу у вигляді метанових дощів.

Метан утворюється при розкладанні решток рослин і тварин без доступу повітря у кам'яновугільних пластах рудників і шахт, у застояних водоймах і болотах, тому і ін. його назви – рудниковий, або болотний газ.

Такі галузі народного господарства, як розведення худоби, вирощування рису, створення полів у тропічних джунглях і саванах, а також будь-яке спалювання біомаси, сприяють надходженню $CH_4$ в атмосферу.

Величезну роль в утворенні метану відіграє діяльність бактерій метаногенів – організмів групи археїв, діяльність яких спрямована на розкладання метанолу, ацетатної, мурашиної, карбонатної кислот до $CH_4$:

$$\mathbf{4CH_3OH \rightarrow 3CH_4 + CO_2 + 2H_2O}; \qquad \mathbf{CH_3COOH \rightarrow CO_2 + CH_4};$$

$$\mathbf{4HCOOH \rightarrow CH_4 + 2H_2O + 3CO_2}; \qquad \mathbf{HCO_3^- + H^+ + 4H_2 \rightarrow 3H_2O + CH_4}.$$

Ці гетеротрофні форми бактерій, які також розвиваються за рахунок солей жирних кислот і нафти, метилтіолу, метиламінів, мешкають у кишківнику худоби, ціанбактеріальних матах карбонатних гідротерм, у прісних безкисневих еконішах. Їх використовують в спеціальних бродильних установках з перспективою масштабного одержання біопалива у майбутньому. Відома група автотрофних метаногенів, поширених у підземних водах і мулах, які здійснюють реакції: $\mathbf{CO_2 + 4H_2 \rightarrow CH_4 + 2H_2O}$; $\mathbf{4CO + 2H_2O \rightarrow CH_4 + 3CO_2}$.

Серед вищих алканів є БАР – феромони, напр., 2-метилгептадекан, та речовини-вологозберігачі, напр., унтриаконтан $C_{31}H_{64}$, який є компонентом восків плодів і листя тропічних рослин, що тонкою плівкою вкривають їхню поверхню і протидіють випаровуванню вологи. Деякі види орхідей приваблюють комах-запилювачів шляхом виділення алканових феромонів.

**1.2.1.3. Нафта** (*тюрк. neft*) – мінеральна рідка горюча оліїста на дотик речовина, не розчинюється у воді, темно-бурого або чорного кольору зі слабкою флуоресценцією,легша за воду, $\rho$ = 0,79–0,97 кг/дм$^3$. Залягає в осадовій оболонці надр Землі і океанського дна, т. зв. «кишенях»; використовується як сировина для одержання цінних продуктів (гас, бензин, мазут, реактивне паливо, і. т. ін.). За складом *нафта – складна суміш вуглеводнів* (98 %) різної молекулярної маси (від $C_5$ до $C_{70}$), це рідкі вуглеводні (алкани, циклоалкани, арени) з розчиненими газами ($C_1$–$C_4$) і тверді вуглеводні.

*Забруднення навколишнього середовища нафтою*. Будучи безцінною сировиною для хімічної, полімерної, нафтопереробної і паливної промисловості, необхідною для сучасного транспорту, нафта є небезпечним полютантом довкілля. Щорічно у води Світового Океану надходить до 15 млн т нафти. Забруднення водойм нафтою веде до загибелі риб і птахів, збіднення флори і фауни, знижує вміст розчиненого кисню і pH води, змінює газовий і температурний режим водойм через утворення поверхневої плівки, призводить до накопичення токсичних нафтенових кислот. Встановлено токсичний і, деякою мірою, наркотичний вплив нафти

на організм людини, ураження серцево-судинної, нервової систем, а також канцерогенний ефект конденсованих вуглеводнів типу бенз[*а*]пірену.

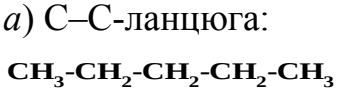
**ГДК нафти у воді 0,3 мг/дм$^3$**, багатосірчистої – 0,1 мг/дм$^3$; для вод рибогосподарського використання – 0,05 мг/дм$^3$; **ГДК** нафтенових кислот – 0,3 мг/дм$^3$; нафтопродуктів – 0,1–0,3 мг/дм$^3$.

**1.2.1.4. Природний газ** – суміш газуватих алканів $CH_4$ та його гомологів $C_2$–$C_4$ з домішками $N_2$, Ar, He, $H_2$, іноді містить $CO_2$, $H_2S$ і меркаптани. Його склад залежить від родовищ, приблизне співвідношення складових: 77–98 % $CH_4$; 0–4,4 % $C_2H_6$; 0–1,7 % $C_3H_8$; 0 – 0,8 % $C_4H_{10}$; 1,4–12 % $N_2$.

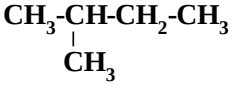
**1.2.1.5. Ізомерія алканів.** Для алканів існує кілька видів ізомерії:

- ***Структурна ізомерія***

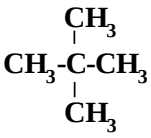
*а*) С–С-ланцюга:



Пентан, або *н*-пентан

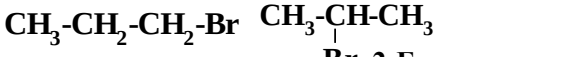


**2-Метилбутан, або ізопентан**



**2,2-Диметилпропан, або неопентан**

б) Ізомерія положення замісника:



**1-Бромопропан** **2-Бромопропан**

- ***Конформаційна ізомерія*** з етану.

- ***Енантіомерія***, або ***оптична ізомерія*** для розгалужених алканів, можлива з гептану, тобто за умов $n_C \geq 7$. Виникає хіральний центр С* із замісниками **H, $CH_3$, $C_2H_5$, $C_xH_{2x+1}$**, де $x \geq 3$.

**(*S*)-3-Метилгептан** **дзеркало** **(*R*)-3-Метилгептан**

**1.2.1.6. Фізичні властивості.** За нормальних умов ($t$ = 273 °С, $p$ = 101,33 кПа) агрегатний стан алканів зі збільшенням довжини ланцюга змінюється від газуватого $n$ = 1-4 і рідкого $n$ = 5-14 до твердого $n$ > 15; при цьому зростають густина і в'язкість, т. кип. і т. топ., *див*. табл. 3.1.1; т. кип. і т. топ. нормальних (нерозгалужених) алканів вищі, ніж їх розгалужених ізомерів. Алкани – це горючі, з високою теплотворною здатністю неполярні сполуки, легші за воду, нерозчинні у воді, добре розчиняються у гідрофобних розчинниках за принципом «Подібне розчинюється у подібному».

**1.2.1.7. Хімічні властивості.** Серед органічних речовин алкани є найінертнішими сполуками, за що видатний російський хімік М.Д. Зелінський назвав їх «хімічними мерцями».

Характерними реакціями для них є **радикальне заміщення, позначка $S_R$,** (*від англ. Substation – заміщення, Radical – радикальний*), тобто заміщення атомів Н в молекулах алканів та реакції крекінгу – **розщеплення**.

**А. Реакції розщеплення. А.1. Реакції окиснення** – це екзотермічні реакції часткового або повного розриву С–С-зв'язків алканів з утворенням різноманітних продуктів – ін. алканів, спиртів, кетонів, альдегідів. Різновидом повного окиснення є **реакція горіння: $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$.** При неповному згорянні продуктом є карбон(II) оксид: **$2CH_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO + 4H_2O$**.

**А.2. Крекінг** – високотемпературна деструкція алканів з розривом їх довгих С–С-ланцюгів і утворенням продуктів дегідрування – алкенів й но-

вих коротколанцюгових алканів, процес супроводжується ізомеризацією і циклізацією. Зі збільшенням довжини ланцюга деструкція полегшується.

Крекінг

| **Термічний** | **Каталітичний** |
|---|---|
| Умови: 540–550 °С і *p* = 2–7 МПа. Відкриття рос. технолога В.Г. Шухова, 1881 р. | Умови: 450 °С, атмосферний тиск, каталізатор (алюмосиликати, кислоти Льюїса ($BF_3$, $AlCl_3$). |

Мета промислового крекінгу – підвищення виходу бензину з вищих фракцій нафти: $\mathbf{C_{16}H_{34} \rightarrow C_8H_{16} + C_8H_{18}}$. Розгалужена його складова – ізооктан (2,2,4-триметилпентан) – це найкраще паливо для ДВЗ автомобілів.

Промислове значення має реакція високотемпературного розкладання метану з утворенням простих речовин:

$$\mathbf{CH_4 \xrightarrow{1000\,^\circ C} \underset{\text{етин}}{(C_2H_2)} \rightarrow \underset{\text{сажа}}{C} + 2H_2,}$$

**А.3. Дегідрування** – реакція розщеплення зв'язків С–Н з відщепленням молекули водню. Каталітичний термоліз алканів дегідрує їх до ненасичених вуглеводнів (алкенів): $\mathbf{C_nH_{2n+2} \xrightarrow{450^\circ C,\ Cr_2O_3} C_nH_{2n} + H_2\uparrow.}$

**А.4. Ізомеризація** – каталітична реакція утворення ізомерів при нагріванні у кислому середовищі з кислотами Льюїса:

$$\mathbf{H_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_3 \xrightarrow{T^0,\ AlCl_3,\ HCl} CH_3\text{-}CH_2\text{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_2\text{-}CH_3}$$

**Б. Реакції радикального заміщення. Б.1. Галогенування** – це заміщення атомів Н в молекулах алканів на галогени, реакційна здатність яких зменшується в ряду: **F > Br > Cl > I**. Екзотермічне з вибухом флуорування **не дозволяє** одержати флуоровмісні алкани: $\mathbf{H_3C–CH_3 + 3F_2 \rightarrow \underset{\text{сажа}}{2C} + 6HF.}$

Йодування йде дуже повільно, тому для одержання йодопохідних застосовують реакцію обміну – іменну реакцію Фінкельштейна:

$$\mathbf{CH_3Cl + NaI \rightarrow CH_3I + NaCl,}$$

а хлоруванням та бромуванням одержують суміш корисних продуктів:

$$\mathbf{CH_4 \xrightarrow{Cl_2 + h\nu} \underset{\text{Хлорометан}}{CH_3Cl} \xrightarrow{Cl_2 + h\nu} \underset{\text{Дихлорометан}}{CH_2Cl_2} \xrightarrow{Cl_2 + h\nu} \underset{\text{Трихлорометан (хлороформ)}}{CHCl_3} \xrightarrow{Cl_2 + h\nu} \underset{\text{Тетрахлорометан}}{CCl_4}}$$

**Механізм ланцюгової реакції**: 1. *Ініціювання реакції* (*зародження ланцюга)* під дією УФ світла, радіолізу, фотолізу зі збудженням (позначка *) і наступним *гомолізом* утворює *радикали*: $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl_2^* \xrightarrow{h\nu} 2\dot{Cl}$

2. *Ріст ланцюга*: $H_3C–H + \dot{Cl} \rightarrow \dot{C}H_3 + HCl$ $\quad CH_3Cl + \dot{Cl} \rightarrow \dot{C}H_2Cl + HCl$

$\dot{C}H_3 + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{Хлорометан}}{CH_3Cl} + \dot{Cl}$ $\quad \dot{C}H_2Cl + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{Дихлорометан}}{CH_2Cl_2} + \dot{Cl}$

$CH_2Cl_2 + \dot{Cl} \rightarrow \dot{C}HCl_2 + HCl$ $\quad CHCl_3 + \dot{Cl} \rightarrow \dot{C}Cl_3 + HCl$

$\dot{C}HCl_2 + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{Трихлорометан (хлороформ)}}{CHCl_3} + \dot{Cl}$ $\quad \dot{C}Cl_3 + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{Тетрахлорометан}}{CCl_4} + \dot{Cl}$

3. *Обрив ланцюга*: $\dot{Cl} + \dot{Cl} \rightarrow Cl_2$; $\dot{C}H_3 + \dot{C}H_3 \rightarrow C_2H_6$; $\dot{C}H_3 + \dot{Cl} \rightarrow CH_3Cl$ – реакції взаємодії радикалів є **реакціями рекомбінації радикалів**.

**Б.3. Нітрування** – це реакція введення нітрогрупи $–NO_2$ до молекул органічних сполук. Нітрування інертних алканів, жирно-ароматичних і аліциклічних вуглеводнів вперше здійснив рос. хімік М.І. Коновалов (1888 р.) Щодо алканів, це було настільки несподіваним для хімічного товариства, що М.Д. Зелінський назвав цей процес «реакцією оживлення хімічних мерців». Механізм нітрування – радикальне заміщення, $S_R$; умови реакції: висока температура та підвищений тиск (запаяна ампула).

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}CH_3 + HNO_{3\ розв.} \xrightarrow{T^0, p} CH_3\text{-}\underset{\displaystyle NO_2}{\underset{|}{CH}}\text{-}CH_3 + H_2O$$

**2-Нітропропан**

**1.2.1.8.Методи одержання алканів**

**1. Промислові методи виділення** індивідуальних алканів з природного газу або перегонкою і крекінгом нафти. Метан одержують сухою перегонкою торфу, деревини, кам'яного вугілля, сланців без доступу повітря.

**2. Реакція Ш. Вюрця** (1855 р.). Алкани одержують взаємодією галогеноалканів з металічним натрієм: $C_2H_5Br + 2Na + BrC_2H_5 \rightarrow C_4H_{10}\uparrow + 2NaBr$.

**3. Лабораторний метод одержання** сплавленням ацетатів або ін. солей лужних металів з лугами: $CH_3COONa + NaOH \rightarrow CH_4\uparrow + Na_2CO_3$.

**4. Відновлення** (а) алкенів – приєднання водню в присутності каталізаторів – **реакція гідрування:** $\underset{\text{Пропен}}{CH_3–CH=CH_2} + H_2 \rightarrow \underset{\text{Пропан}}{CH_3–CH_2–CH_3}$.

б) каталітичне відновлення галогенопохідних алканів: $\underset{\text{1-Бромопропан}}{CH_3–CH_2–CH_2Br} + H_2 \xrightarrow{Pd} \underset{\text{Пропан}}{CH_3–CH_2–CH_3} + HBr$

**5. Електроліз водних розчинів солей лужних металів** карбонових кислот, відомий за ім'ям першовідкривача як **реакція А.В. Кольбе** (1849 р.). Електролізу передує дисоціація солі з утворенням алкілкарбокси-аніону:

$$R\text{-}C(=O)\text{-}ONa \rightleftharpoons R\text{-}C(=O)\text{-}O^- + Na^+$$

Анод (+)Катод (-)

1. Окиснення аніону: $RCOO^- – \bar{e} \rightarrow RCO\dot{O}$

2. Декарбоксилювання: $RCO\dot{O} \rightarrow \dot{R} + CO_2\uparrow$

3. Рекомбінація радикалів: $\dot{R} + \dot{R} \rightarrow \underset{\text{Алкан}}{R–R}$.

Відновлення води:

$2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$

Міжелектродний простір:

$Na^+ + OH^- \rightarrow NaOH$

Загальне рівняння процесу: $2RCOONa + 2H_2O \rightarrow R–R + 2CO_2\uparrow + 2NaOH + H_2\uparrow$

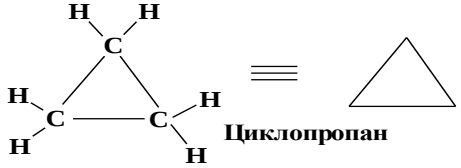
**6**. З неорганічних вихідних: $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$ або $CO + 2H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$

### 1.2.2. Циклоалкани – вуглеводні насичені замкнені.

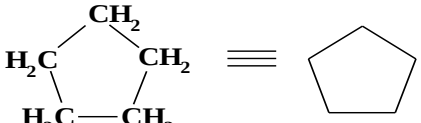
**1.1.2.1. Загальна характеристика циклоалканів.** Назву аліфатичних карбоциклічних сполук «циклоалкани» засновано від *гр. kyklos – коло + алкани.* Це насичені вуглеводні замкненої будови з різною кількістю атомів С у циклі, сполучених простими σ-зв'язками С–С.

Інші назви: циклопарафіни, аліциклічні (тобто аліфатичні циклічні), циклани, поліметилени, а також нафтени (за В.В. Марковниковим). Загальна формула циклоалканів $(CH_2)_n$, $n \geq 3$, *напр*., циклопропан ($n$ = 3), циклобутан ($n$ = 4), циклогептан ($n$ = 7). Гібридизація атомних орбіталей С – $sp^3$. Через різну стійкість циклів їхні хімічні властивості дуже відрізняються, тому навіть при наявності загальної формули і гомологічної різниці $–CH_2–$ відносити їх до гомологічного ряду можна тільки умовно.

**1.1.2.2. Номенклатура циклоалканів.** Назви моноциклоалканів утворюються від відповідних алканів з додаванням префікса *цикло*-. Для спрощення прийнято зображати циклоалкани у вигляді геометричних фігур, тобто трикутника, квадрата, ін., розуміючи, що в їхніх кутах розташоване угруповання $– >CH_2$.

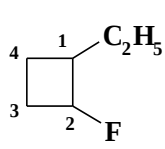



**Циклопропан**

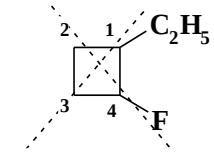



**Циклопентан**

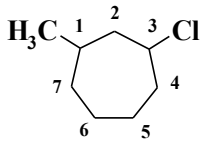
Наявність замісників у циклі визначає нумерацію циклу безпосередньо від атома С, що має замісник; діє правило найменших локантів і перелічення замісників у назві сполуки за абеткою:



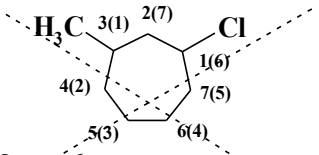

**1-Етил-2-флуоро-циклобутан**




**1-Етил-4-флуоро-циклобутан**

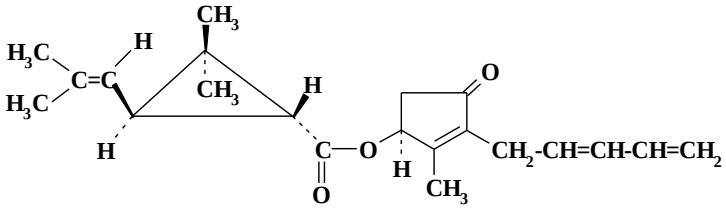



**1-Метил-3-хлоро-циклогептан**

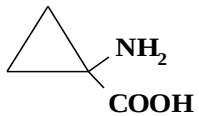



**1-Хлоро-6-метилциклогептан, або 1-хлоро-3-метилциклогептан, або 6-хлоро-1-метилциклогептан**

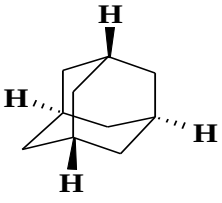
**1.1.2.3. Знаходження в природі.** Циклоалкани мають різноманітне природне походження. Першовідкривачем циклоалканів у нафті у 1883 р. був російський хімік В.В. Марковников (1837-1904 рр.), який дав їм назву «нафтени». Циклопропан є складовою природних інсектицидів контактної дії – піретринів, а також гербіцидів (1-аміноциклопропанкарбонова кислота.




**Піретрин**

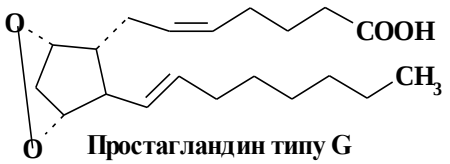



**1-Аміноцикло-пропанкарбо-нова кислота**




**Адамантан**

Циклобутан входить до складу анемоніну, що містить отруйна рослина анемона; циклопентан є складовою простагландинів – біорегуляторів ліпідної природи. Останні належать до короткочасних клітинних надгормонів, що регулюють багато функцій організму, є різносторонніми ФАР, впливають на активність ферментів, знайдені в усіх

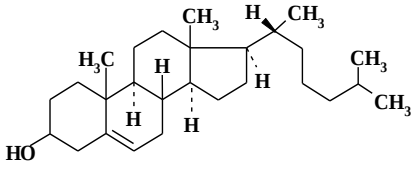



**Простагландин типу G**

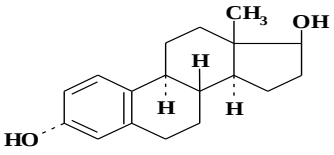
тканинах ссавців, акул, морських безхребетних, коралових поліпів. Цікаво, що вони не накопичуються в органах, а синтезуються організмом у різних органах і тканинах як відгук на біологічний подразник.

Адамантан, знайдений у моравській нафті, має карбоновий скелет, подібний до структурної одиниці алмазу, містить три конденсованих циклогексанових кільця в конформації крісла, які розташовані в трьох площинах; має високу симетрію, дуже високі т. топ. і густину. Синтез адамантану вперше (1941 р.) здійснено швейцарським хіміком В. Прелогом (1906-1998 рр.).

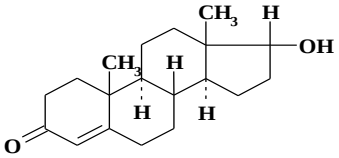
Циклогексанові і циклогексенові кільця містяться в багатьох ефірних оліях, скипидарі, антибіотиках (стрептоміцин), вітамінах A, D і Q, терпенах (ментол, камфора), а конденсовані цикли – у структурах стероїдних алкалоїдів, сапонінів, жовчних кислот, холестеролу, жіночих і чоловічих гормонів (естрадіол, тестостерон), природних отрут і токсинів гідробіонтів.



**Холестерол**



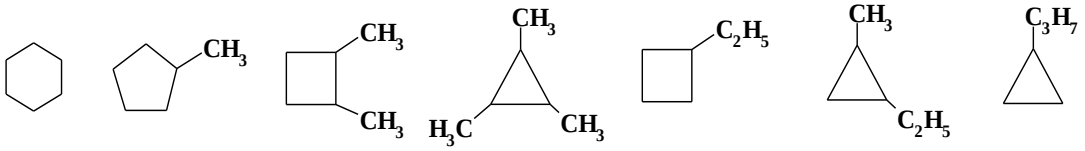
**Естрадіол**



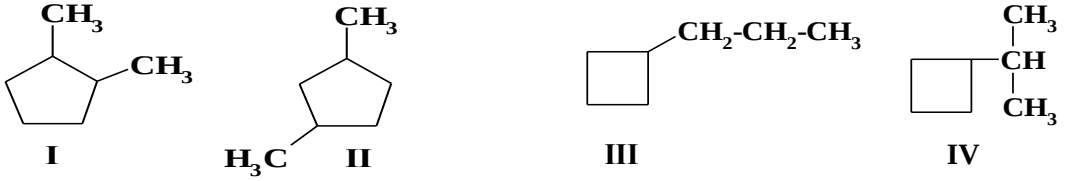
**Тестостерон**

**1.1.2.4. Ізомерія.** Для циклоалканів можливі всі види ізомерії:

• ізомерія *циклу*, напр., для циклогексану $C_6H_{12}$:

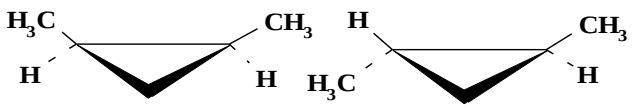


• ізомерія *положення* замісників (I, II) й ізомерія *самих* замісників (III, IV):



**I** **II** **III** **IV**

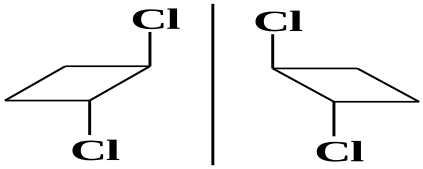
• геометрична (*цис-,транс-*):



***цис*-(*Z*)-1,2-Диметил-циклопропан** ***транс*-(*E*)-1,2-Диметил-циклопропан**

**Геометричні ізомери 1,2-диметилциклопропану**

• оптична ізомерія:



Дзеркало

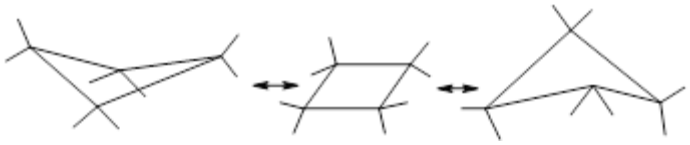
**Енантіомери *транс*-1,2-дихлороциклобутану**

• міжкласова ізомерія – замкнена (циклічна) або лінійна ненасичена структура:

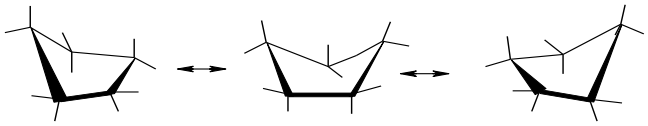
**Циклогексан**

**$CH_2$=CH–$CH_2$–$CH_2$–$CH_2$–$CH_3$ ;**
**Гекс-1-ен**

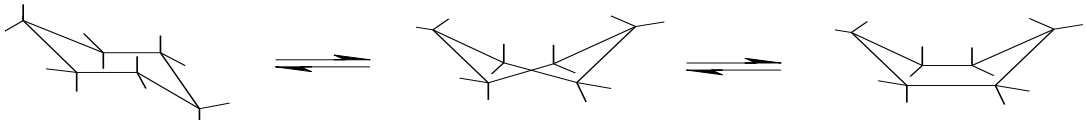
• конформаційна ізомерія. У циклоалканів тільки циклопропан має плоску будову, вже циклобутан існує у вигляді викривлених конформерів:



• у циклопентану кілька конформацій у формі конверта:

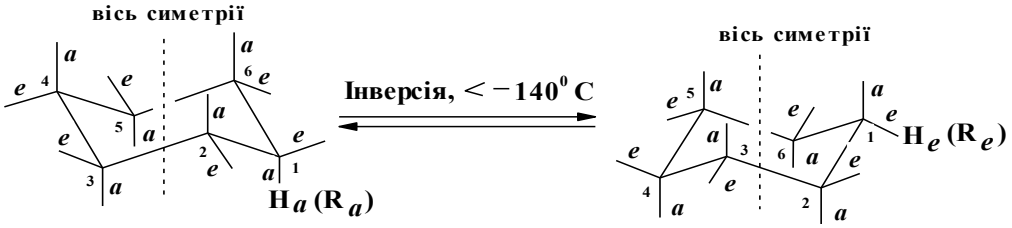


• для циклогексану відомі конформації крісла, твіст і ванни, або човна. Найбільш стабільною є конформація крісла.



**Крісло** **Твіст (викривлена ванна)** **Ванна, або човен**

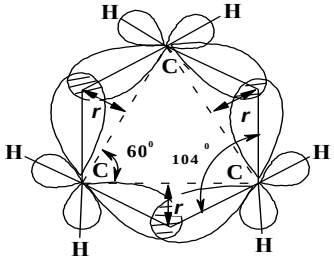
Для конформерів крісла характерною є швидка ($10^6$ раз/с) **інверсія циклу –** рух подібних взаємопереходів з однієї форми крісла до іншої:



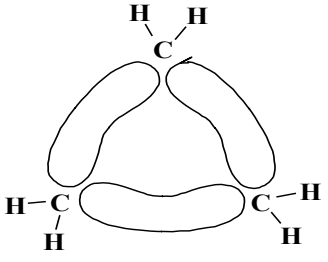

Енергетична, просторова вигідність, мінімальна взаємодія атомів у заміщеному циклогексані у екваторіального розміщенням, а не у аксіального.

**1.1.2.5. Фізичні властивості.** За агрегатним станом (кімнатні умови) циклоалкани $C_3H_6$ і $C_4H_8$ – гази, $C_5$–$C_{11}$ – рідини, з $C_{12}$ – тверді речовини з низькими т. топ. (°С), напр., 61,6° (циклододекан), 23,5° (циклотридекан), 54° (циклотетрадекан). Зі зростанням циклу збільшуються т. кип.; стрибкоподібні зміни густини і т. топ. Їх величини вищі, ніж у відповідних алканів.

**1.1.2.6. Будова і хімічні властивості.** Найбільш активними серед циклоалканів є циклопропан і циклобутан, це пов'язане з високою енергією напруги циклу. Особливістю циклопропану є своєрідність його зв'язків, які відрізняються від *σ*-зв'язків. Вважають, що $sp^3$-орбіталі С–С-зв'язків у циклі мають частково $sp^2$-гібридний характер. Цей тип зв'язків виділяється особливою назвою ***τ*-зв'язок**, або «банановий» через їх зігнутість.



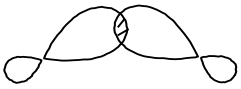

Плоска будова молекули циклопропану з перекриттям $sp^3$-гібридних орбіталей під кутом 104° (за А. Коулсоном і Е. Моффітом)




Розподіл електронної густини між атомами С з утворенням τ-зв'язків («банановий») в молекулі циклопропану

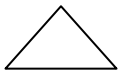
Форма «банана» не дозволяє орбіталям розміщуватися вздовж осі С–С, відбувається відхилення від неї на деяку відстань *r*, подібно *p*-орбіталям $\pi$-зв'язку алкенів (відхилення яких сягає 90°), саме це, а також неефективне перекриття робить τ-зв'язки слабкіші σ-зв'язків, пояснює їх слабкість.

**ефективне перекривання σ-зв'язків**



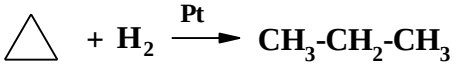
**неефективне перекривання τ-зв'язків**

**1. Реакція приєднання** галогенів, галогеноводнів, води, мінеральних кислот, напр., сульфатної, супроводжується розкриттям циклу; в залежності від реагенту й умов процес відбувається за механізмом $A_R$ або $A_E$, напр., **радикальне приєднання** галогенів $A_R$ з розривом циклу $C_3H_8$**:**



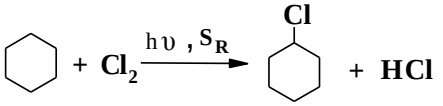

або **електрофільне приєднання** $A_E$ галогеноводнів і води:

Різновидом реакції приєднання є ***каталітичне гідрування*** нижчих циклоалканів з утворенням алканів, причому збільшення циклу вимагає вищої температури реакції, що свідчить про зміцнення циклу.

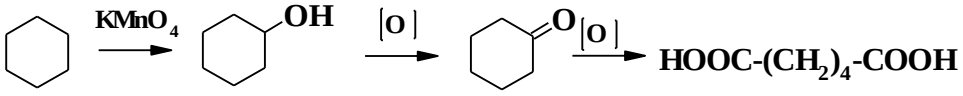



**Циклопропан** **Пропан**

**2. Реакція радикального заміщення,** $S_R$, є характерною для циклоалканів усіх розмірів. У порівнянні з аналогічною реакцією алканів кількість ізомерів у циклоалканів значно менша. Для *н*-гексану можливими були б три продукти монозаміщення: 1-, 2- і 3-хлорогексан але при заміщенні циклогексану виникає тільки один продукт – хлороциклогексан:

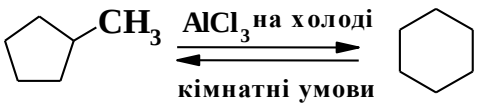



**3. Реакція окиснення** у вищих циклоалкаів відбувається у жорстких умовах через проміжні стадії з розривом циклу до дикарбонових кислот:



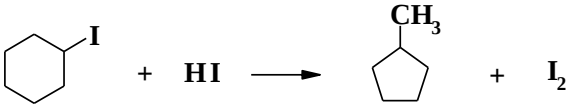

**4. Ізомеризація циклоалканів** – це реакції звуження або розширення циклу при нагріванні або каталітичній дії металів чи кислот Льюіса.

Ізомеризація з розширенням циклу:



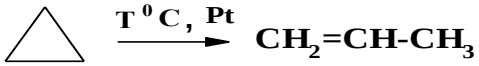

**Метилциклопентан** **Циклогексан**

Ізомеризація зі звуженням циклу:



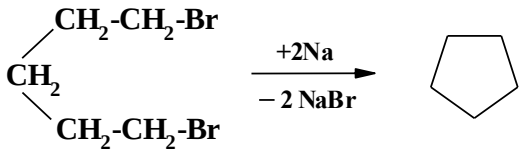

**Іодоциклогексан** **Метилциклопентан**

Через унікальність будови реакційна поведінка циклопропану відрізняється від ін. циклоалканів: за умов каталітичного нагрівання він розщеплюється:

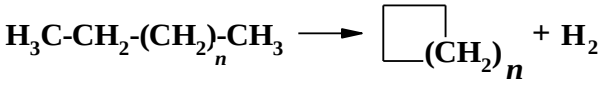


**1.1.2.7. Методи одержання. 1. Промисловий метод** виділення циклоалканів з природного джерела – нафти (краще з циклопарафінової, напр., Сураханського родовища, Азербайджан, із вмістом нафтенів – 21,3 %).

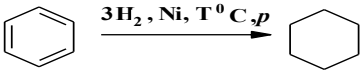
**2. Лабораторний метод – аналог реакції Вюрца.** Дія лужних, лужноземельних металів, Zn у розчині спирту на галогенопохідні алкани замикає цикл:




**3. Дегідроциклізація** аліфатичних спиртів або алканів:




**4. Гідрування бензену** та його похідних:




## Лекція 3. Вуглеводні аліфатичні ненасичені

1.3.1. Алкени – сполуки з подвійним зв'язком.
1.3.2. Алкіни – сполуки з потрійним зв'язком.

До ненасичених аліфатичних вуглеводнів відносяться **алкени, алкополієни** з декількома подвійними зв'язками та **алкіни.**

### 1.3.1. Алкени – сполуки з подвійним зв'язком

**1.3.1.1. Загальна характеристика. Алкенами** називаються аліфатичні ациклічні ненасичені сполуки з подвійним зв'язком, що відповідають загальній формулі гомологічного ряду $C_nH_{2n}$. Родоначальник ряду – етен (етилен) $CH_2=CH_2$, далі – пропен $CH_2=CH–CH_3$, бутен $CH_2=CH–CH_2–CH_3$, ін., за назвами від відповідних алканів із заміною суфікса ***-ан*** на ***-ен***.

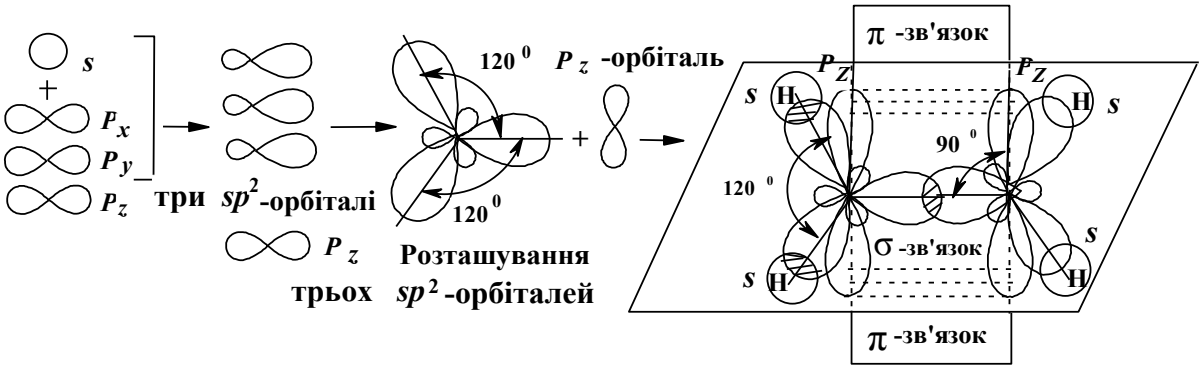
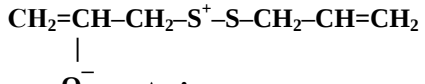



Схема 1.3.1. Утворення $sp^2$-гібридних орбіталей, σ- і π-зв'язків в етені

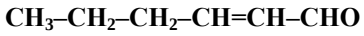
Стан **гібридизації** атомних орбіталей С ***sp*²**; просторова будова – тригональна, це відповідає мінімальному відштовхуванню електронних хмар, що утворюють σ-зв'язки у площині молекули етену, кут між гібридизованими орбіталями дорівнює 120°; π-зв'язок утворюється через перекриття двох $2p_z$ негібридизованих орбіталей перпендикулярно σ-зв'язку С–С.

**1.3.1.2. Знаходження в природі.** Невелика кількість алкенів міститься у деяких сортах нафти. Дієнові вуглеводні є складовими соку каучуконосних рослин – гевеї, ландольфії, фікуса. Ланцюги зі спряженими зв'язками є складовими молекул антибіотиків, вітамінів Е, F, Q і А та попередників

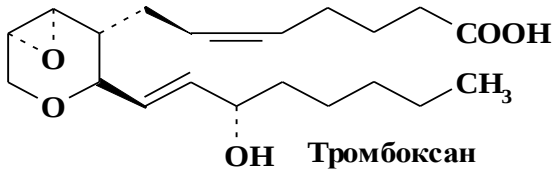
останнього – каротиноїдів, а з ізольованими зв'язками – вітаміну К, піретроїдів і терпеноїдів (речовин ефірних олій і бальзамів). Метинові містки з π-зв'язками >C= поєднують пірольні кільця в найважливіших ФАР – жовчних кислотах, заміщених порфіринах гемоглобіну і міоглобіну крові, хлорофілу рослин, похідних коринів (вітамін $B_{12}$). Ненасичені залишки поліенових кислот є в молекулах олій рослин, біорегуляторів ліпідів – простагландинів, тромбоксанів; токсинів рослин (енантотоксин, цикутотоксин), фітонцидів – антибіотиків рослин (аліцин часнику), феромонів.



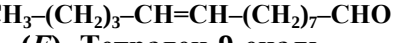
**Аліцин часнику**



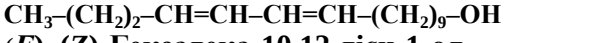
**Гекс-2-еналь**



**Тромбоксан**



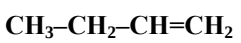
**(*E*)- Тетрадец-9-еналь**
(феромон бавовняної совки)



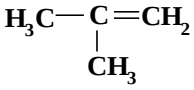
**(*E*), (*Z*)-Гексадека-10,12-дієн-1-ол**
(феромон тутового шовкопряду, бомбікол)

**1.3.1.3. Ізомерія.** Структурна і деякі види π-діастереоізомерії:

- ізомерія ненасиченого ланцюга (на прикладі ізомерів бутену $C_4H_8$):

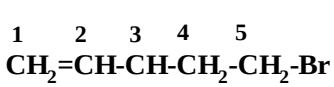


**Бут-1-ен**
т. топ. –185,35°C

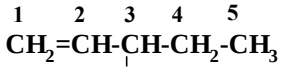


**Метилпропен (ізобутен)**
т. топ. –140,42 °C

- ізомерія *положення* замісників (обидва ізомери складу $C_5H_9Br$):



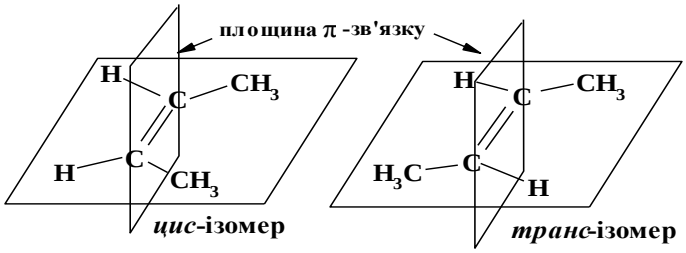
**5-Бромопент-1-ен**



**3-Бромопент-1-ен**

та ін.

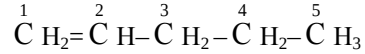
- геометрична (або *цис-, транс-*) ізомерія для $C_4H_8$:



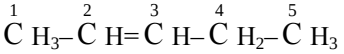

***цис*-(*Z*)-Бут-2-ен**
т. кип. 3,7 °C, μ = 0,33 D, $d_4^{20}$ = 0,6213 г/см$^3$

***транс*-(*E*)-Бут-2-ен,**
т. кип. 0,9 °C, μ = 0 D, $d_4^{20}$ = 0,6042 г/см$^3$

- ізомерія *положення* подвійного зв'язку (для $C_5H_{10}$):



**Пент-1-ен**,т. кип. 30 °C



**Пент-2-ен**, т. кип. 36,9 °C

**1.3.1.4. Фізичні властивості.** За агрегатним станом перші гомологи ряду етену $C_1$–$C_4$ (включаючи всі ізомери бутену) є газуватими речовинами; алкени з ланцюгом $C_5$–$C_{17}$ – рідини; вищі олефіни – тверді. Зі зростанням ланцюга збільшуються т. топ. та т. кип. *Цис*-ізомери киплять при вищих т. кип., ніж *транс*-ізомери, але навпаки, т. топ. *транс*-ізомерів вище, ніж *цис*. *Транс*-ізомери більш термодинамічно стійкі, ніж *цис*-ізомери.

**1.3.1.5. Хімічні властивості. А.** Найбільш характерними реакціями алкенів є **реакції електрофільного приєднання** за подвійним зв'язком, позначка $A_E$ (*від англ. Addition – приєднання*, та *electrophil – електрофил*):

**1) приєднання галогенів**, або реакція **галогенування** (якісна реакція через знебарвлення бромної води): $H_2C{=}CH_2 + Br_2 \rightarrow Br{-}H_2C{-}CH_2{-}Br$

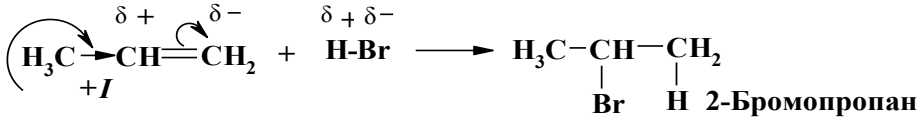
**1,2-Дибромоетан**

Активність галогенів знижується в ряду: $F_2$ (вибух!) > $Cl_2$ > $Br_2$ > $I_2$.

**2) приєднання галогеноводнів**, або реакція **гідрогалогенування**: $H_2C{=}CH_2 + HBr \rightarrow H_3C{-}CH_2{-}Br$

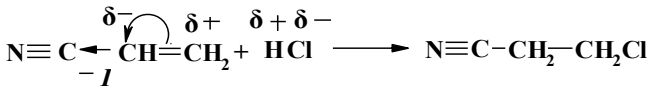
**Бромоетан**

У випадку гідрогалогенування несиметричних алкенів процес приєднання відбувається за **правилом Марковникова**: «**Гідроген** галогеноводня приєднується до **найбільш гідрогенізованого** атома Карбону алкену».

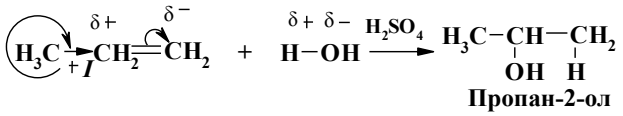



Механізм електрофільного приєднання в цьому випадку пояснюється зсувом електронної густини через позитивний індукційний ефект метилу, поляризацію зв'язку С–С і рухом $Br^{\delta-}$ до позитивно зарядженого атома С.

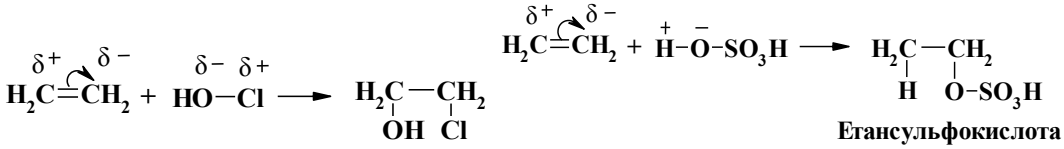
У випадку полярних угруповань **(–$NO_2$, –C≡N** та ін.) біля подвійного зв'язку електрофільне приєднання відбувається проти правила Марковникова через електроноакцепторний вплив цих замісників.




**3) приєднання води**, або **реакція гідратації:**



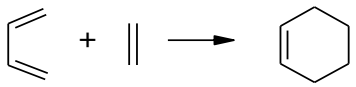

**4) приєднання кислот** на прикладі хлоратної(I) (*заст*. назва – хлорнувата, продукт – 2-хлороетанол) та сульфатної (*заст*. сірчана):



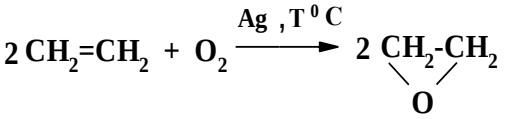

**5) приєднання Гідрогену** – це реакція каталітичного гетерогенного гідрування під тиском або за термічних умов при 200 °С: $H_2C{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni,\ Pt\ або\ Pd,\ T°C} H_3C{-}CH_3$

**Етан**

**6) Реакція Дільса–Альдера** – це реакція 1,4-циклоприєднання алкенів до дієнів з утворенням продуктів циклічної будови без побічних продуктів, яку відкрили німецькі хіміки О. Дільс і К. Альдер (1928 р.).




**Б. Реакції окиснення.** В залежності від природи окисника окиснення алкенів приводить до різних продуктів: **1) при каталітичному окисненні** киснем утворюються гетероциклічні сполуки – **оксирани**, реакція має власну назву – ***епоксидування*:**



**2) реакція Вагнера.** 1 % розчин $KMnO_4$ у слабколужному середовищі окиснює алкени до гліколей зі знебарвленням фіолетового розчину $KMnO_4$:

$$3\,CH_2{=}CH_2 + 2\,KMnO_4 + 4H_2O \rightarrow 3\,\underset{OH}{CH_2}\text{-}\underset{OH}{CH_2} + 2MnO_2 + 2KOH$$

**В. Реакція полімеризації** – це реакція утворення довгих ланцюгів високомолекулярних сполук (ВМС) через розкриття подвійних зв'язків молекул алкенів і приєднання їх одна до одної за рахунок утворення нових σ-зв'язків. Механізм реакції – радикальне приєднання $A_R$, $n$ >1000:

$$\underset{\text{Мономер}}{n\,R\text{–}\underset{R}{CH}{=}CH_2} \xrightarrow{R\text{-}O\text{-}O\text{-}R,\ T^\circ C} \underset{\text{Полімер (ВМС)}}{(\text{–}CH(R)\text{–}CH_2\text{–})_n}$$

*Забруднення навколишнього середовища високомолекулярними сполуками (ВМС).* Серед поширених полімерів слід зазначити поліетилен (мономер етен), поліпропілен (мономер пропен), каучуки на основі 1,3-бутадієну, хлоропрену, ізопрену та багато ін. сучасних матеріалів ВМС. Полімерні матеріали мають цінні конструкційні властивості і стійкість до різних порушень. Їх застосовують у будівництві, верстато- і приладобудуванні. Але мільйони тонн ВМС використовують для побутових потреб та виробництва тари. Вироби з ВМС на основі алкенів забруднюють ґрунт і гідросферу, особливу небезпеку становить тривалість їх перебування в біосфері через нерозчинність і стійкість. Полімерним сміттям забруднюється вся планета: ці матеріали не гниють у ґрунті, не розкладаються у воді, стійкі до атмосферних впливів, оскільки у живих організмів (грибів, бактерій) немає ферментів, що здатні руйнувати синтетичні речовини такої будови. Попадаючи до води полімерні плівки перешкоджають повітряному обміну водойми з атмосферою, що завдає шкоди гідробіонтам. Отже, захист природи від стійких полімерів є актуальною проблемою сучасності.

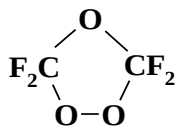
Напрямок одержання матеріалів з властивостями недовгого строку експлуатації, розчинення у воді і розкладання в природних умовах під дією світла або мікроорганізмів, типу біополімерів, напр., на основі крохмалю і целюлози, зараз отримав назву технології «зеленої хімії».

Крім того, можливо забруднення довкілля самими мономерами-алкенами через їхні викиди при виробництві. Напр., для виробництва тефлону, цінного перфлуорованого ВМС, синтезують тетрафлуороетен – руйнівника

$$F_2C{=}CF_2 \xrightarrow{T^\circ C} \underset{\text{Тефлон}}{(\text{–}CF_2 - CF_2\text{–})_n}$$

озонового шару атмосфери. Процеси під впливом тетрафлуороетену призводять до появи «дір» у захисному озоновому шарі, що згубно для життя на планеті. Реакція відповідає рівнянню:

$$F_2C{=}CF_2 + O_3 \rightarrow$$



Причиною забруднення атмосфери зі зміною її складу ненасиченими вуглеводнями є викиди крекінг-підприємств нафтопереробної промисловості, що прискорює опадання листя та гальмує ріст пагонів рослин. З опадами шкідливі речовини попадають до водойм, отруюючи гідробіонтів.

Особливу токсичність для людини, тварин і гідробіонтів становлять фізіологічно активні алкени, напр., ненасичені пестициди дихлорофос, складу $(CH_3O)_2P(=O)–OCH=CCl_2$, гексахлоро-бут-1,3-дієн (перхлоробут-1,3-дієн) $–Cl_2C=CCl–CCl=CCl_2$, що зі змивами потрапляють до водойм.

**1.2.2.6. Методи одержання алкенів** бувають промислові і лабораторні. Їх виділення у нафтовому виробництві пов'язано з їх застосуванням як мономерів в синтезі ВМС і гідролізом до спиртів.

**А. Промислові методи** – це методи виділення алкенів з продуктів крекінгу нафти або з олефінових сортів нафти деяких родовищ. Крім того, розроблено каталітичні промислові методи дегідрування алканів за високотемпературних умов: $C_nH_{2n+2} \xrightarrow{Cr_2O_3,\ T\ ^\circ C} C_nH_{2n} + H_2$
а також синтетичні методи отримання α-олефінів з етену і алюміній-органічних сполук: $5CH_2=CH–CH_3 \xrightarrow{Al(C_2H_5)_3} 3CH_2=CH(CH_3)–CH_2–CH_3$.

**Б. Лабораторні методи.** Поширеними методами є різноманітні прийоми елімінування (відщеплення 1–4) і приєднання водню до алкінів (5):

**1) термічне дегалогенування** віцінальних дигалогенопохідних алканів в присутності порошкового цинку, солей важких металів ($CrCl_2$) або літійалюмогідриду $LiAlH_4$:
$$\underset{\underset{Cl\ \ Cl}{|\quad|}}{RCH\text{-}CH_2} \xrightarrow[C_2H_5OH]{Zn,\ T\ ^0C} RCH=CH_2 + ZnCl_2$$

**2) дегідратація спиртів** – реакція відщеплення води від спиртів при нагріванні в присутності каталізаторів-водопоглиначів, серед яких $H_3PO_4$, $Al_2O_3$, $P_2O_5$, конц. $H_2SO_4$.
$$\underset{\underset{OH\ H}{|\quad|}}{CH_3\text{-}CH\text{-}CH\text{-}CH_3} \xrightarrow{H_2SO_4,\ 170^\circ C} \underset{\text{Бут-2-ен}}{CH_3–CH=CH–CH_3} + H_2O$$

**3) дегідрогалогенування алкілмоногалогенідів** – це реакція відщеплення галогеноводню від алкілгалогенідів у спиртовому розчині лугу або при нагріванні; реакція відбувається за правилом Зайцева:
$$\underset{\underset{Br\ \ H}{|\quad|}}{CH_3\text{-}CH\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}CH_3} \xrightarrow{KOH\ \text{або}\ NaOH\ \text{у спирті};\ T\ ^\circ C} \underset{\text{Пент-2-ен}}{CH_3–CH=CH–CH_2–CH_3} + HBr$$

**4) дегідрування алканів** – реакція каталітичного відщеплення молекули водню від сусідніх атомів С при нагріванні алканів:
$$\underset{\underset{H\ \ H}{|\quad|}}{R\text{-}CH\text{-}CH_2} \xrightarrow{Cr_2O_3,\ 450^\circ C} R–CH=CH_2 + H_2\uparrow$$

**5) неповне відновлення ацетилену або дієнів –** реакція каталітичного приєднання водню з одержанням алкенів:
$$R–C\equiv CH + H_2 \xrightarrow{PbO\ \text{або}\ Pt} R–CH=CH_2;$$
$$R–CH=CH–CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} R–CH_2–CH_2–CH=CH_2.$$

### 1.3.2. Алкіни – сполуки з потрійним зв'язком

**1.3.2.1. Загальна характеристика класу. Алкіни** – це аліфатичні ненасичені вуглеводні загальної формули $C_nH_{2n-2}$, що містять потрійний зв'язок –C≡C–, гібридизація атомів Карбону *sp*, тобто одна 2*s*- і одна

$2p_x$-орбіталі кожного з атомів С беруть участь в утворенні двох гібридних хмар, розташованих на осі молекули (вісь *x*). Негібридизовані орбіталі $2p_y$ і $2p_z$ розміщуються вздовж осей *y* і *z*, відповідно, з утворенням π-зв'язків, перпендикулярних осі С–С. Просторова будова плоска з кутом180°:

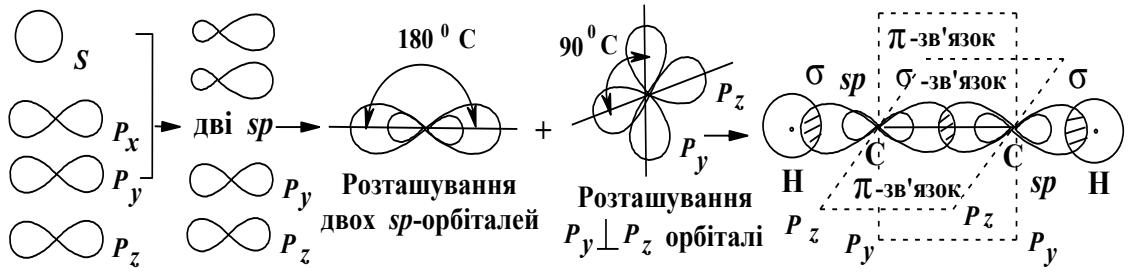



Схема 1.3.2. Утворення потрійних зв'язків в етині (ацетилені)

Родоначальником гомологічного ряду алкінів є етин Н–С≡С–Н, за тривіальною назвою «ацетилен», першовідкривач – нім. хімік Ф. Велер, 1836 р. Вперше синтезований з вугілля і водню франц. хіміком М. Бертло у 1862 р.

**Таблиця 1.3.1 – Деякі параметри зв'язків**

| Параметр \ Зв'язок | С – С ($sp^3$) | С = С($sp^2$) | С ≡С($sp$) |
|---|---|---|---|
| Довжина зв'язку, нм, *l* | 0,154 | 0,134 | 0,120 |
| Енергія, кДж/моль, *E* | 330-360 | 590-640 | 810-840 |
| Електронегативність χ | 2,5 | 2,75 | 3,2 |

**1.3.2.2. Знаходження в природі.** Серед усіх вуглеводнів алкіни за поширеністю займають останнє місце. Крім алотропної модифікації Карбону – ланцюгового α-карбіну будови **$(–C\equiv C–C\equiv C–C\equiv C–)_n$**, сполуки з потрійним зв'язком зустрічаються серед рослинних токсинів – це енантотоксин і цикутотоксин вищих рослин лабазника і цикути, які належать до ФАР: викликають зниження тиску, конвульсії та смерть. Сполуки поліїнового ряду виявлено у деяких рослин, нижчих і вищих грибів (базидіоміцетів).

**1.3.2.3. Ізомерія.** Через лінійну будову алкінів кількість видів ізомерії значно зменшується. Геометрична та ін. види стереоізомерії неможливі.

- Структурна ізомерія ненасиченого ланцюга: **$HC\equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$** **Пент-1-ин**; **$HC\equiv C-CH(CH_3)-CH_3$** **3-Метилбут-1-ин**

- Ізомерія розташування потрійного зв'язку: **$HC\equiv C–CH_2–CH_3$** **Бут-1-ин**; **$H_3C–C\equiv C–CH_3$** **Бут-2-ин**

- Ізомерія положення замісника:

**$H_3C–C\equiv C–CH(Cl)–CH–CH_3$** **4-Хлорогекс-2-ин**; **$H_2C(Cl)–C\equiv C–CH_2–CH_2–CH_3$** **1-Хлорогекс-2-ин** та ін.

**1.3.2.4. Фізичні властивості.** За кімнатних умов алкіни $C_2$–$C_4$ – безбарвні гази без запаху, $C_5$–$C_{16}$ – рідини, при кількості атомів С ≥ 17 – тверді речовини. Тенденція до збільшення всіх параметрів зі зростанням довжини ланцюга, включаючи т. топ. і т. кип. в ряду алкінів зберігається. Величини довжин зв'язку, енергій, електронегативностей *див*. у табл. 1.3.1.

**1.3.2.5. Хімічні властивості.** Своєрідна будова алкінів, наявність потрійного зв'язку та утруднена поляризація електронної густини π-зв'язків, висока електронегативність *sp*-гібридизованих атомів С та ін. фактори визначають особливість їх хімічної поведінки. Відмічене меншу здатність до реакцій $A_E$, але навпаки – сприяння приєднанню за механізмом $A_N$. Зсув електронної густини від Н до атомів С поляризує зв'язок $\equiv C^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$, обумовлює їх дисоціацію і здатність до реакцій $S_E$.

**1. Каталітичне гідрування** здійснюється в дві стадії:

$$\mathbf{H–C{\equiv}C–H + H_2} \xrightarrow{Pd/C} \mathbf{CH_2{=}CH_2} \xrightarrow{H_2\,,Pd/C} \mathbf{CH_3–CH_3}$$

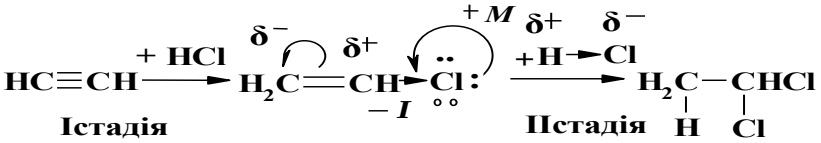
Стереоселективність І стадії реакції у випадку заміщених алкінів **R–C≡C–R** в утворенні *цис*- або *транс*-ізомерів етену в залежності від каталізатору.

**2а. Електрофільне приєднання галогенів,** $A_E$, йде ступнево:

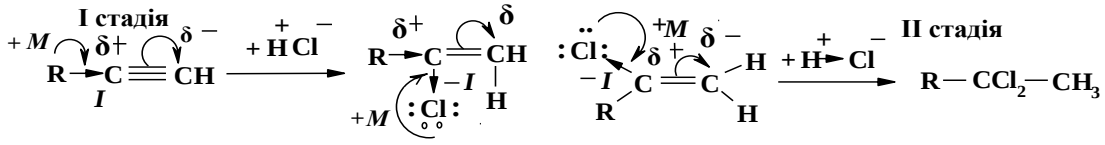
$$\mathbf{H–C{\equiv}C–H + Br_2} \xrightarrow{\text{I стадія}} \mathbf{Br–HC{=}CH–Br} \xrightarrow{+\,Br_2\ (II\text{стадія})} \mathbf{CHBr_2–CHBr_2}$$

Знебарвлення бромної води є **якісною реакцією** на ненасичені сполуки.

**2б. Електрофільне приєднання галогеноводнів** $A_E$. Реакція етину з HCl відбувається в дві стадії, причому ІІ стадія йде за правилом Марковникова, оскільки +*M*-ефект галогену переважає його –*I*-ефект:




Наступні члени ряду алкінів реагують з галогеноводнями за правилом Марковникова вже на І-й стадії, завдяки +*I*-ефекту алкільного радикалу R та зміщенню електронної густини до ≡CH з концентруванням на ньому частково негативного заряду, до якого й приєднується протон HCl:



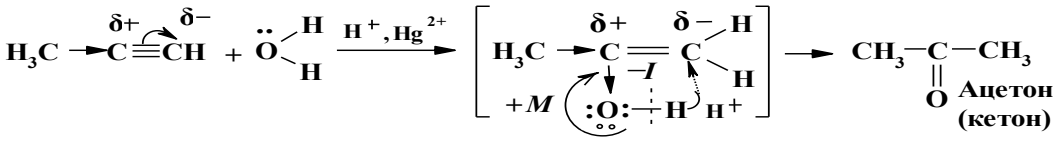

**3. Нуклеофільне приєднання,** $A_N$ **а) спиртів** здійснюється в присутності алкоголятів лужних металів, лугів або солей важких металів (міді, ртуті) й відоме як <u>реакція Фаворського</u>:

$$\underset{\textbf{Спирт}}{\mathbf{H–C{\equiv}C–H + HO–R}} \xrightarrow{RONa,\ T\ ^\circ C} \underset{\textbf{R-вініловий етер}}{\mathbf{H_2C{=}CH–O–R}}$$

Механізм реакції можна уявити за наступним рівнянням приєднання атакуючого нуклеофіла до потрійного зв'язку і реакції карбаніона з $H^{\oplus}$:

$$\mathbf{H–C{\equiv}C–H + RO^-} \xrightarrow{T\ ^\circ C} \underset{\textbf{карбаніон}}{\mathbf{H\ddot{C}{=}CH–O–R}} \xrightarrow{H^+} \underset{\textbf{алкілвініловий етер}}{\mathbf{H_2C{=}CH–O–R}}$$

**3б. Реакція Кучерова** (1881 р.) – це реакція **гідратації,** тобто приєднання води до алкінів за специфічних умов: кислого середовища та присутності каталізатора – солей ртуті ($HgSO_4$). Проміжними продуктами є активований π-комплекс і нестійкий віниловий спирт, який в результаті перегрупування в залежності від вихідного алкіну перетворюється на **кетон** (для всіх алкінів, крім етину), або на альдегід, якщо вихідний алкін – етин:




Реакції приєднання з утворенням вінілпохідних, незважаючи на характер реагентів (електрофіл або нуклеофіл) є **реакціями вінілування**.

**3г. Реакція ізомеризації**. В результаті дії деяких нуклеофільних агентів на алкіни з *термінальним* (кінцевим) потрійним зв'язком, відбувається їх ізомеризація (О.Є. Фаворський) з перетворенням на алкін із внутрішнім потрійним зв'язком. Проміжний ален – з *кумульованими* зв'язками:

$$\mathbf{HC{\equiv}C{-}CH_2{-}R} \xrightarrow{C_2H_5ONa,\ T\,^\circ C} \underset{\text{Ален}}{\mathbf{[H_2C{=}C{=}CH{-}R]}} \xrightarrow{C_2H_5O^-} \mathbf{H_3C{-}C{\equiv}C{-}R.}$$

**4. Реакції заміщення** – це реакція заміщення атомів Н полярного зв'язку $C^{\delta-}–H^{\delta+}$ алкінів на метали з утворенням ацетиленідів. У реакціях заміщення проявляються кислотні властивості алкінів (для $C_2H_2$ $pK_a = 25$). Сильні основи повністю йонізують термінальний **С≡С** зв'язок:

$$\mathbf{R{-}C{\equiv}C^{\delta-}{-}H^{\delta+} + OH^-} \longrightarrow \underset{\text{алкініл-аніон}}{\mathbf{RC{\equiv}C^-}} \mathbf{+ H_2O.}$$

Реакція утворення вибухонебезпечних ацеталінідів двостадійна:

I стадія $$\mathbf{2H{-}C{\equiv}C{-}H + 2Na} \xrightarrow{150^\circ} \underset{\text{Натрійацетиленід}}{\mathbf{2H{-}C{\equiv}C{-}Na}} \mathbf{+ H_2\uparrow}$$

II стадія: $$\mathbf{2H{-}C{\equiv}C{-}Na + 2Na} \xrightarrow{220^\circ} \underset{\text{Динатрійацетиленід}}{\mathbf{2Na{-}C{\equiv}C{-}Na}} \mathbf{+ H_2\uparrow}$$

Реакції з аміакатами ін. металів є якісними через забарвлення ацетиленідів:

$$\mathbf{H{-}C{\equiv}C{-}H + 2Cu} \xrightarrow{NH_3} \underset{\text{червоно-фіолетовий}}{\mathbf{Cu{-}C{\equiv}C{-}Cu\downarrow}} \mathbf{+H_2\uparrow}$$

$$\mathbf{2CH_3{-}C{\equiv}C{-}H + 2Cu} \xrightarrow{NH_3} \underset{\text{жовтий}}{\mathbf{2CH_3{-}C{\equiv}C{-}Cu\downarrow}} \mathbf{+ H_2\uparrow}$$

**5а. Реакція олігомеризації –** це різновид полімеризації, з утворенням коротких олігомерів: $\mathbf{H{-}C{\equiv}C{-}H + H{-}C{\equiv}C{-}H} \xrightarrow{Cu^+,\ H^+} \underset{\text{Бут-1-ен-3-ін}}{\mathbf{H_2C{=}CH{-}C{\equiv}CH}}$.

**5б.**За допомогою каталізаторів комплексів типу $Ni[(CO)_2P(C_6H_5)_3]$ здійснюється **циклотримеризація алкінів** – реакція Реппе при 300 °С:

$$\mathbf{3\ HC{\equiv}CH} \xrightarrow{Ni[(CO)_2P(C_6H_5)_3],\ 300^\circ C}$$

Історично утворення бензену з $C_2H_2$ при його тривалому нагріванні (500 °С) вперше у1866 р. здійснив французький хімік П.Е.М. Бертло.

**5в. Полімеризацію** етину здійснюють на солях міді, що приводить до штучної алотропної модифікації Карбону – карбіну $\mathbf{(–C{\equiv}C–C{\equiv}C–C{\equiv}C–)_{\mathit{n}}}$. Каталіз $Cu^+$ і нагрівання дають вихід полієнів: $\mathbf{HC{\equiv}CH} \xrightarrow{Cu_2Cl_2} \mathbf{–(HC{=}CH)–_{\mathit{n}}}$.

**1.3.2.6. Методи одержання. У промисловості** етин одержують **піролізом** метану, бутану, етену: $\mathbf{2CH_4} \xrightarrow{1500^\circ C} \mathbf{C_2H_2 + 3H_2}$;

$\mathbf{C_4H_{10}} \xrightarrow{1000^\circ C} \mathbf{2HC{\equiv}CH + 3H_2}$; $\mathbf{H_2C{=}CH_2} \xrightarrow{1200^\circ C} \mathbf{HC{\equiv}CH + H_2}$

або **карбідним методом** Ф. Велера (1862 р.) шляхом розкладання вапняку

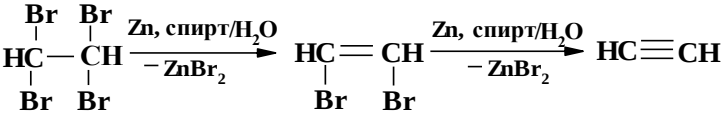
(*а*), термічного одержання кальцій карбіду (*б*) з наступним гідролізом останнього до ацетилену (*в*):

*а*) $CaCO_3 \xrightarrow{1000\text{–}1200^\circ C} CaO + CO_2$

*б*) $CaO + 3C \xrightarrow{2000^\circ C} CaC_2 + CO$

*в*) $CaC_2 + 2H_2O \longrightarrow HC{\equiv}CH + Ca(OH)_2$

**Лабораторні методи**. Дегалогенування *віцинальних* тетрагалогенопохідних алканів або 1,2-дигалогенопохідних алкенів:



**1.3.2.7. Екологічна небезпека забруднення алкінами.** За статистичними даними середній вміст $C_2H_2$ (12,9 млн$^{-1}$) у повітрі великих міст розвинених країн розміщує його на 10-му місці серед газуватих органічних полютантів, токсичність відповідає IV класу небезпеки. Має слабку наркотичну дію, здатний до самозаймання. ГДК$_{\text{п}}$0,3 мг/м$^3$. Етин оглушає риб.

## Лекція 4. Вуглеводні ароматичні та гетероциклічні

1.4.1.Арени, або ароматичні вуглеводні.

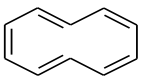
1.4.2. Гетероцикли – ароматичні сполуки небензоїдного типу.

### 1.4.1. Арени, або ароматичні вуглеводні

**1.4.1.1. Вуглеводні ароматичні як підклас ануленів.** Зараз усі карбоциклічні вуглеводні, які містять прості, подвійні та спряжені зв'язки, поєднують під егідою – **анулени,** їх позначка – квадратні дужки, в яких вказують розмір кільця – кількість атомів С у циклі. До ануленів належать циклобутадієн ([4]анулен), бензен ([6]анулен), циклоокта-1,3,5,7-тетраєн ([8]анулен), ін.

**[4]-Анулен** **[8]-Анулен**

Анулени поділяють на такі типи: **1. Неароматичні** – цеанулени, в яких немає спряженої системи подвійних зв'язків (1,4-циклогексадієн) або спряжена система не є компланарною: [10]анулен.



**[10]-Анулен**

**2. Антиароматичні** – це сполуки, сума π-електронів в яких відповідає формулі $\sum \pi_{електр.} = 4n$, напр., циклобутадієн.

**3. Ароматичні** – це клас карбоциклічних або гетероциклічних сполук, що містять стійкий цикл, будова якого (яких) відбиває особливості систем даного ряду і задовольняє **критерій ароматичності** та **правило Хюккеля**.

**Критерій ароматичності** містить такі положення:

1. Гібридизація вузлових атомів (С або гетероатомів) циклу $\boldsymbol{sp^2}$.

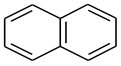
2. Молекула ароматичної сполуки має плоску будову циклу.

3. Негібридизовані *p*-електрони атомних орбіталей вузлових атомів розташовуються перпендикулярно площині кільця на зв'язуючих молекулярних орбіталях (МО) основного стану молекули й утворюють спряжену систему π-зв'язків таким чином, що суцільна π-хмара *p*-електронів делокалізується за всією площиною кільця і має мінімальну енергію МО, тобто система є стабільною і характеризується стійкістю і схильністю до реакцій $S_E$.

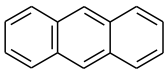
4. **Правило Хюккеля**, або **правило ароматичності** визначає належність системи до ароматичних сполук, якщо плоска стабільна циклічна система містить $(4n + 2)\pi$-електронів, які делокалізовані в просторі ядра, де $n$ – цілі натуральні числа 1, 2, 3…, напр., бензен, $n = 1$.

**1.4.1.2. Класифікація ароматичних сполук.** Ароматичні сполуки поділяються на 2 типи:**1 тип.** Ароматичні вуглеводні **бензоїдного типу** – це бензен, його гомологи: толуен, ізомери ксилену (диметилбензену), ін. та поліядерні системи на основі бензену, які є конденсованими системами.

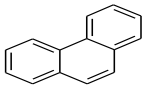
**Бензен**
$n = 1;\ \sum \pi_{ел.} = 6$



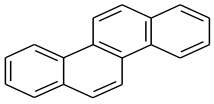
**Нафтален**
$n = 2;\ \sum \pi_{ел.} = 10$



**Антрацен**
$n = 3;\ \sum \pi_{ел.} = 14$

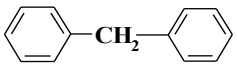


**Фенантрен**
$n = 3;\ \sum \pi_{ел.} = 14$

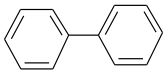


**Хризен**
$n = 4;\ \sum \pi_{ел.} = 18$

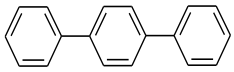
До того ж до ароматичних належать системи з кількома ізольованими бензеновими кільцями, що сполучені безпосередньо:



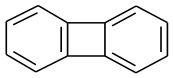
**Дифенілметан**



**Біфеніл**



***n*-Терфеніл**



**Дифенілен**

За сучасними уявленнями ароматичні системи бензоїдного типу також називаються **аренами**. Монокарбоциклічні арени утворюють гомологічний ряд і відповідають загальній формулі $\mathbf{C_nH_{2n-6}}$. Стан гібридизації $sp^2$.

Рентгеноструктурним методом встановлено плоску будову молекули бензену у формі шестикутника з однаковими за довжиною С–С-зв'язками 0,14 нм, що є середньою величиною у порівнянні з простим (0,154 нм) і подвійним (0,134 нм) зв'язками; кут між С=С–С-зв'язками становить 120°.

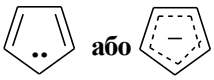
Будова бензену – еталон ароматичної системи. Електронна густина 6 електронів рівномірно поширюється за площиною кільця у вигляді делокалізованої електронної хмари під і над цією площиною. Делокалізація *p*-орбіталей спричиняє зменшення енергії молекули і сприяє стабільності системи.

**2 тип. Ароматики небензоїдного типу** – це сполуки, що відповідають критерію ароматичності та задовольняють правило Хюккеля, однак не містять бензенового ядра. До небензоїдних належать **а) карбоциклічні ароматичні сполуки і б) гетероциклічні ароматичні системи:**

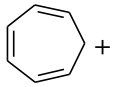
**а)** серед карбоциклів це йонні сполуки – циклопропенілій-катіон, катіон тропілію, азулен (біциклічний за будовою, біполярний йон) і циклопентадієніл-аніон (в систему делокалізації $\pi$-електронних хмар останнього включається пара електронів С, що забезпечує негативний заряд ядра.

**або**

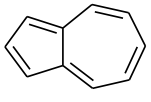
**Катіон циклопропенілію**
$n = 0;\ \sum \pi_{ел.} = 2$



**Аніон циклопентадієнілу**
$n = 1;\ \sum \pi_{ел.} = 6$



**Катіон тропілію (циклогептатриєнілію)**
$n = 1;\ \sum \pi_{ел.} = 6$



**Азулен (біцикло-[5,3,0]декапентаєн)**
$n = 2;\ \sum \pi_{ел.} = 10$

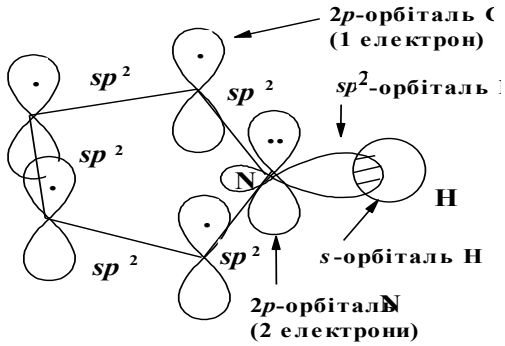



Схема 1.4.1.Структура піролу

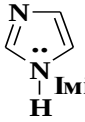
**б)** ароматичність **піролу** пояснюється участю **двох** електронів на негібридизованих орбіталях гетеро-атома N, що знаходяться на 2*s*-орбіталі, в утворенні спряженої ароматичної системи циклу разом з 4π-електронами подвійних зв'язків С-атомів: всього $\sum \pi_{ел.} = 6$.

До небензоїдних ароматичних гетероциклічних систем належать такі:

**Пірол**

**Фуран**

**Тіофен**

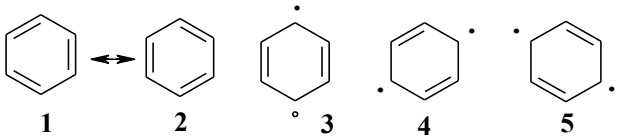


**Імідазол**

**Азин (піридин)**

**1,3-діазин (піримідин)**

**1.4.1.3. Структура і номенклатура аренів**. Відкриття сполук, що за складом і хімічною поведінкою нагадували бензен (1649 р.), а деякі речовини були запашні, дозволило їх віднести до єдиного класу, названого за пропозицією А. Кекуле (1860 р.) ароматичними. Кекуле поширив теорію хімічної будови О.М. Бутлерова на ароматичні сполуки і ввів циклічну структурну формулу бензену з трьома подвійними спряженими зв'язками.



**1 2**

**формули Кекуле**



**3 4 5**

**резонансні структури Дюара**

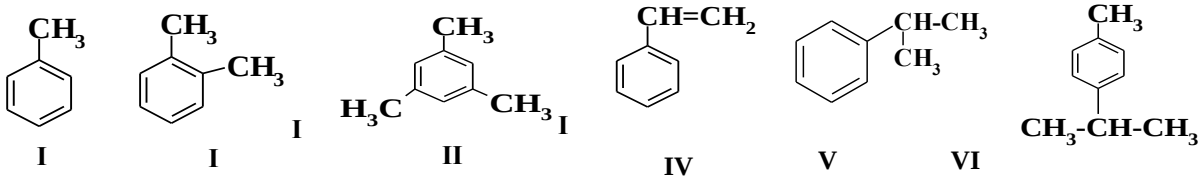
**6**

**формула Робінсона**

**7**

**формула Полінга**

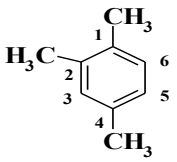
Згідно з правилами IUPAC і УНКоХіТерН для похідних бензену слід застосовувати назву родоначальника ряду *бензен*; і тривіальні із суфіксом –***ен***: толуен (I), ксилен (II), мезитилен (III), стирен (IV), кумен (V), цимен (VI).



**I I II IV V VI**

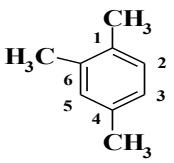
**1.4.1.4. Ізомерія аренів.** Ізомерія аренів є обмеженою: це ізомерія положення замісників або самих замісників. Крім звичайної нумерації замісників атомів С ядра **тільки для заміщених бензенів** (!) застосовують позначки префіксами *орто*- (1,2-заміщення), *мета*-(1,3-), *пара*- (1,4-):

**Вірно**

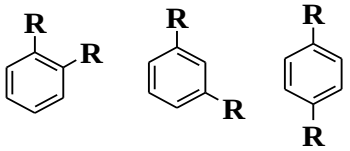


**1,2,4-Триметилбензен**

**Невірно**

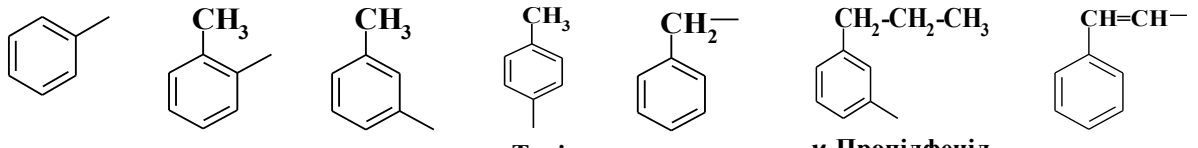


**1,4,6-Триметилбензен**



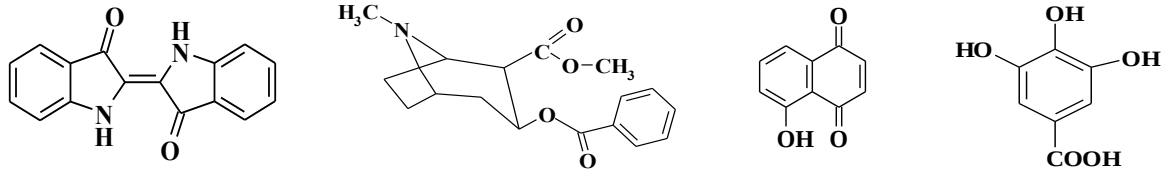
***орто-*** (*о*-), або 1,2- ***мета-*** (*м*-), або 1,3 ***пара-*** (*п*-), або 1,4-

Загальна назва одновалентних залишків ар**ен**ів – ар**ил**и, як і зазвичай при утворенні назв радикалів суфікс аренів ***-ен*** змінюється на ***-ил***(***-іл***):



**Феніл** **о-Толіл** **м-Толіл** **п-Толіл** **Бензил** **м-Пропілфеніл** **Стирил**

**1.4.1.5. Знаходження в природі.** Арени входять до складу вугілля і нафти, особливо їх багато в її ароматичних сортах (до 50 %). Ізольовані похідні бензену або його конденсовані з циклоалканами або гетероциклами ядра входять до складу барвників (індиго) наркотичних рослинних сполук різних груп алкалоїдів (кокаїн, папаверин, кодеїн і морфін маку), отрут (тебаїн опію, тубокурарин хондродендрона, стрихнін насіння кількох видів блювотного горіха та ін.). Їх містять рослинні хемомедіатори інгібуючої або знищувальної дії – юглон (5-гідрокси-α-нафтохінон з шкірки грецького горіха), таніни акації, дубу, чаю, рослин родини сумахових – галову кислоту.



**Індиго** **Кокаїн** **Юглон** **Галова кислота**

Арени запашних речовин, напр., відомий ароматний кумарин, що застосовують у парфумерії, міститься у багатьох рослинах, в т. ч. у насінні бобів кумаруна, а бензилацетат жасмину надає квіткам аромату, має атрактивну дію – приваблює бджіл. Деякі похідні аренів з алелопатичною функцією (фенілацетатна кислота) утворюються в організмі гризунів; мікроорганізми виробляють фактор росту *п*-амінобензойну кислоту (вітамін $H_1$); джерелом вітаміну $B_2$ є: молоко, печінка, яйця, $B_9$ (шпинат), К (люцерна).

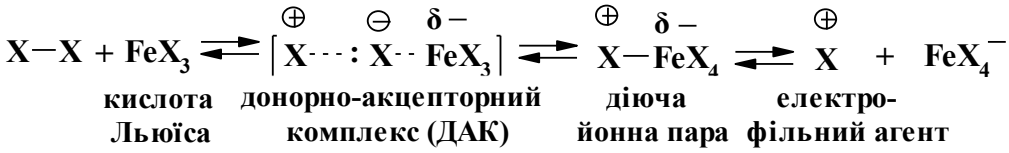
**Ефедрин** **Вітамін $H_1$** **Фолієва кислота (вітамін $B_9$)** **Токоферол (вітамін Е)**

**1.4.1.6. Фізичні властивості. А**грегатний стан бензену та його гомологів – прозорі рідини з неприємним «важким» запахом, їх т. кип. вищі, ніж відповідних за кількістю атомів Карбону алканів: т. кип. бензену 80 °С, а т. кип. гексану 69 °С. Т. кип. і т. топ. аренів збільшуються зі зростанням молекулярної маси і особливо високі у конденсованих аренів або з кількістю замісників ≥ 4. Дурол (1,2,4,5-тетраметилбензен), нафтален, антрацен, фенантрен – тверді речовини. Арени легко займаються і горять яскравим полум'ям, яке дуже коптить. Арени легші за воду, є гідрофобними, бензен – неполярна сполука, але несиметричні його гомологи поляризовані та відрізняються від бензену величинами дипольного моменту.

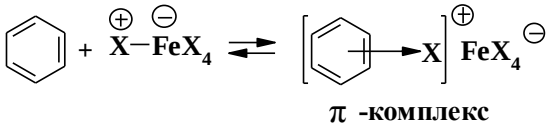
**1.4.1.7. Хімічні властивості.** На відміну від ненасичених сполук, для аренів **не** є характерними реакції приєднання. Характерними для аренів є **реакції заміщення**, однак їхній механізм відрізняється від реакцій радикального заміщення ($S_R$) алканів і є електрофільним – $S_E$.

**1. Електрофільне заміщення** $S_E$ у бензеновому ядрі йде у присутності каталізаторів – кислот Льюїса ($FeBr_3$, $FeCl_3$), за ступеневим механізмом:

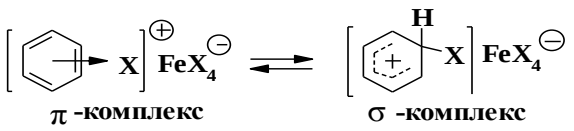
**1 стадія** – активація діючого реагенту $X_2$ за участю каталізатора, шляхом гетерогенного розриву електронної пари і утворення донорно-акцепторного комплексу (ДАК), діючої йонної пари і електрофільного агента, оскільки нейтральні молекули без утворення поляризованого електрофіла не здатні подолати енергію спряження π-електронів в аренах для початку реакції $S_E$:



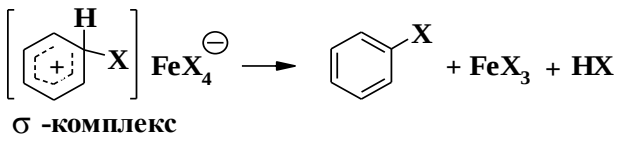

**2 стадія** – утворення π-комплексу. Роль електрофільного агента $\overset{\oplus}{X}$ виконує ДАК, йонна пара або $\overset{\oplus}{X}$.



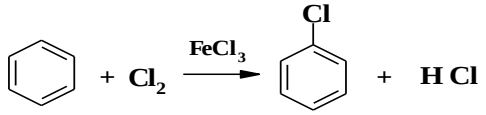

**3 стадія** – повільне перегрупування π-комплексу до нестійкого σ-комплексу у вигляді позитивно зарядженої неароматичної (4π електрони), тому нестабільної системи:




**4 стадія** – дисоціація σ-комплексу з втратою протона і перетворенням на стабільну заміщену ароматичну систему – продукт реакції, з одночасною регенерацією каталізатора $FeX_3$:

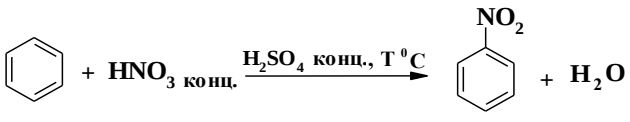



**1а. Реакція галогенування**. Каталітичне хлорування в присутності Fe приводить до появи кислоти Льюїса: $\mathbf{2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3}$.

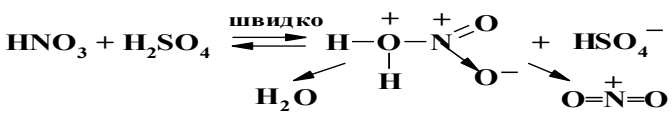



Через поляризацію молекули $Cl_2$ і гетеролітичного розриву $^{+}Cl \,|\, : Cl^{-}$ утворюється діючий електрофіл $Cl^+$, ДАК і далі за механізмом $S_E$

**1б. Реакція нітрування.** Діючою електрофільною частинкою є йон нітронію $NO_2^+$, який утворюється в суміші кислот.




Продукт реакції – нітробензен, має запах гіркого мигдалю, тому це **якісна** реакція **на бензен**.

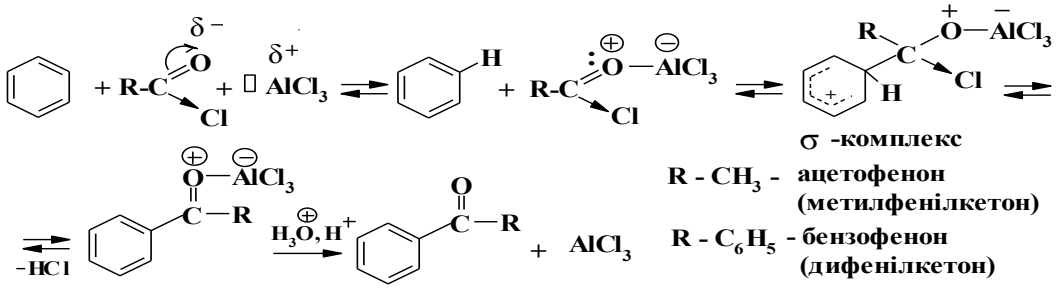



**1в. Реакція алкілування** – це процес уведення до субстрату алкілу. Реакція для аренів відома як алкілювання за Фріделєм-Крафтсом, назва – за іменами перших розробників цієї реакції (1877) – франц. і амер. хіміків

Ш. Фріделя й Д.М. Крафтса, *відп*. Видатний хімік свого часу А.Й. Байєр за різноманітність і численність продуктів реакції назвав її «казковою чарівною паличкою». Реакція відбувається з каталізатором Фріделя-Крафтса ($AlCl_3$) за механізмом, описаним вище:

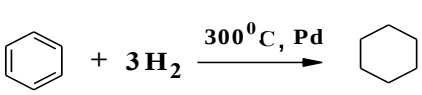
**1г. Ацилювання** – реакція за участю ацилюючих агентів для введення до молекули субстрату залишку карбонової кислоти – ацилу, загального виду R–C(=O)–, *напр*., $CH_3CO$– ацетилу. Як ацилюючі агенти використовують карбонові кислоти і їх похідні – ангідриди, нітрили, аміди і хлороангідриди.

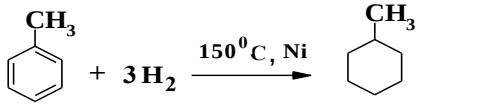
**Ацилювання за Фріделем-Крафтсом** бензену, відбувається в присутності каталізаторів Фріделя-Крафтса, продуктом реакції є кетон.



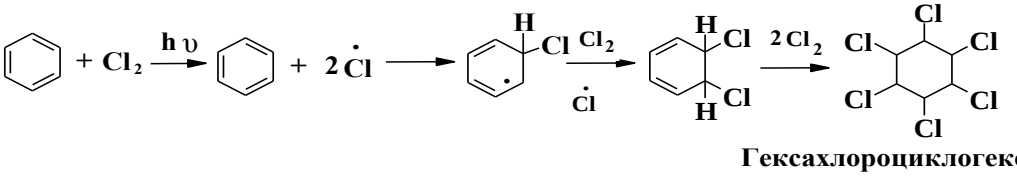

**1д. Сульфування аренів** – введення до бензенового кільця сульфо-групи – **$SO_3H$**. Діючий електрофіл $\overset{\oplus}{S}O_3H$ утворюється за рівняннями:

**2. Реакції приєднання**. Цей тип реакцій не властивий аренам, однак можливе каталітичне гідрування бензену і значно легше алкілбензенів:



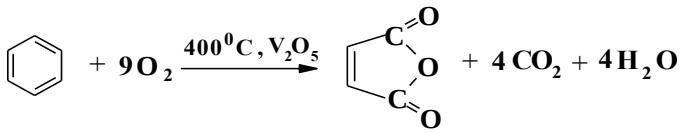




Радикальне приєднання хлору ($A_R$) здійснюється в умовах освітлення УФ-світлом з утворенням інсектициду 1,2,3,4,5,6-гексахлороциклогексану:

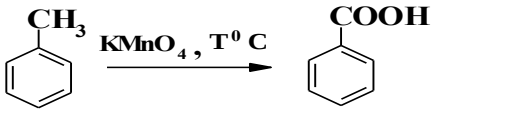



**3. Реакції окиснення аренів** напр., бензену навіть сильними окисниками ($HNO_3$, $KMnO_4$, $OsO_4$, $CrO_3$, ін.) неможливі через його підвищену стійкість. Використання молекулярного кисню і каталізатора $V_2O_5$ призводить до

утворення несподіваного продукту реакції – малеїнового ангідриду.



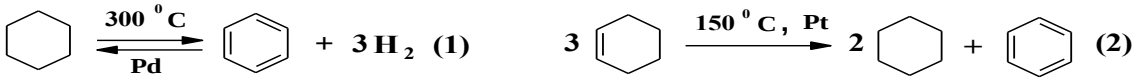
Гомологи бензену окиснюються звичайними окисниками, причому окисненню підлягає замісник у бензеновому ядрі, тобто ядро залишається без змін:



**Бензойна кислота**

**1.4.1.8. Методи одержання.** Найголовнішими процесами добування аренів з природних джерел є переробка нафти та кам'яного вугілля.

**1. Переробка нафти** включає насамперед перегонку здебільшого її ароматичних сортів з одержанням бензену та його перших гомологів і каталітичний крекінг (риформінг, ін.). Загальним методом є ароматизація нафти – каталітичні процеси дегідрогенування циклоалканових сортів нафти відомі як зворотний каталіз Зелінського (1) і незворотний каталіз Зелінського (2):



**2. Переробка кам'яного вугілля** методом сухої перегонки, тобто піроліз (нагрівання до 1200 °С у безповітряному середовищі) приводить до одержання кам'яновугільної смоли, коксових газів і коксу – твердого залишку. У воді газозбірника розчинюються побічні продукти: фенол, $NH_3$, $H_2S$.

З кам'яновугільної смоли шляхом фракційної дистиляції у певному діапазоні температур одержують 5 основних фракцій і залишок – пек, з якого виділяють конденсовані вуглеводні хризен, пірен і вищі парафіни.

І фракція – **легкі масла**: бензен (1,6 %) та ін. арени (толуен 0,25 %, ізомери ксилену 0,03 %), гетероциклічні сполуки – тіофен, піридин;

ІІ фракція – **фенольні масла**: фенол (2 %) та його гомологи, поліциклічні – нафтален (сер. 5 %), інден;

ІІІ фракція – **нафталенові масла** – нафтален, його гомологи, інден.

IV фракція – **важкі масла**: похідні нафталену, флуорен;

V фракція – фенантрен (до 6 %), антрацен (до 2 %; до речі, його першовідкривачами ще у 1832 р. були Ж.Б. Дюма і О. Лоран,), карбазен (карбазол).

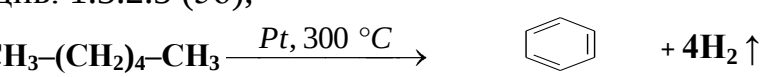
Повний аналіз кам'яновугільної смоли встановлює близько 400 різних органічних речовин ароматичної природи, зокрема гетероциклів.

Коксовий газ, крім водню, метану, етену й амоніаку, містить бензен (30 г/м$^3$) і толуен (10 г/м$^3$), які відділяють після його охолодження.

3. **Синтетичні методи:**

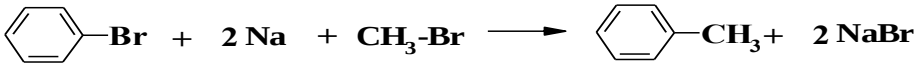
**а)** тримеризація етину, див. 1.3.2.5 (5б);

**б)** дегідроциклізація алканів:



**в)** синтез гомологів бензену за реакцією алкілювання Фріделя-Крафтса.

**г)** алкілуванням галогенопохідних бензену за реакцією Вюрца-Фіттіга:

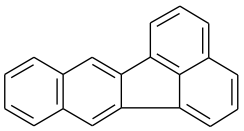


**1.4.1.9. Екологічна небезпека забруднення аренами.** Актуальність небезпеки забруднення довкілля ароматичними сполуками у тому, що арени входять у 8 груп із 13, які об'єднують особливо небезпечні, т. зв. **пріоритетні** полютанти – **компоненти «чорного списку»**, який складено Агентством охорони навколишнього середовища США ще в 1980 р.

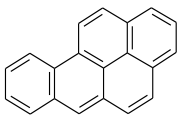
Ароматичні вуглеводні через високу фізіологічну активність є вкрай токсичними. У рідкому стані бензен – отрута крові: проникає в організм навіть крізь шкіру, викликає зміни складу крові, подразнює шкіру. Надзвичайна токсичність бензену пояснюється його гідрофобністю, акумуляцією в організмі і неможливістю до перетворень в процесах метаболізму. Дія на риб: бензен та його гомологи уражають нервову систему риб з наступними ознаками: збудження, судоми, втрата рівноваги, атаксія, смертельний кінець. Нафтален викликає аритмію дихання риб, неспокій, смерть.

ГДК (мг/дм$^3$) бензену, у воді – 0,5;ґрунті – 0,3 мг/кг; у повітрі – 5 мг/м$^3$, для толуену і ксиленів – 50 мг/м$^3$. ГДК$_{СД}$ нітробензену у повітрі 0,005 мг/м$^3$; ГДК у господарчих водахнітрохлоро- та дихлоробензену – 0,05 та 0,002 *відп*.

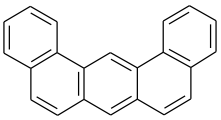
Серед хімічних забруднень біосфери особливо небезпечними є **канцерогени** – речовини, що спричинюють захворювання на рак, оскільки навіть у мкг кількостях сприяють зародженню й росту злоякісних пухлин. Найбільшу увагу привертають поліядерні ароматичні вуглеводні, оскільки багато з них є канцерогенами: бенз[*a*]пірен і 1,2,7,8-дибензантрацен з викидних газів автотранспорту, металургійних підприємств, диму тютюну.



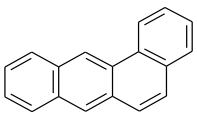
**Бензо[*k*]флуорантен**



**Бенз[*a*]пірен**

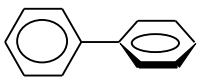


**Дибенз[*a*,*c*]антрацен**

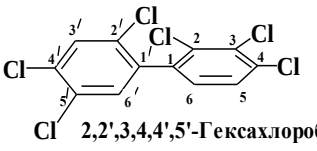


**Бенз[*a*]антрацен**

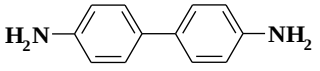
Велику групу пріоритетних забруднюючих аренів також складають бензидин, біфеніл, поліхлоровані та полібромовані біфеніли, які здатні акумулюватися у жировій тканині, молоці тварин і жінок з більшим вмістом, ніж їх вміст у довкіллі. Ці небезпечні сполуки знижують народженість риб.



Біфеніл



**2,2',3,4,4',5'-Гексахлоробіфеніл**



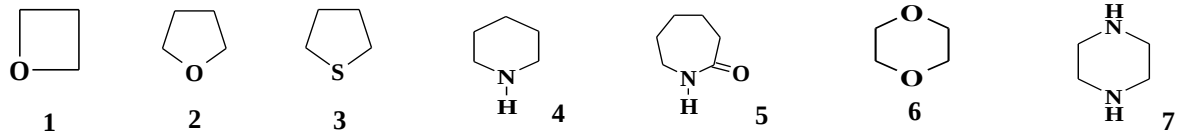
**Бензидин**

## 1.4.2. Гетероциклічні сполуки

### 1.4.2.1. Визначення та класифікація гетероциклічних сполук.

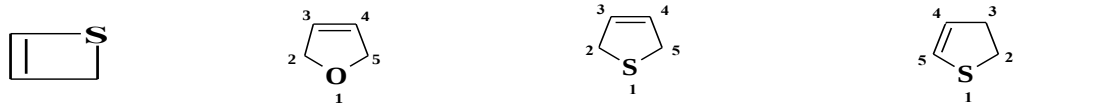
Це складні органічні сполуки циклічної будови, в яких один або більше атомів С заміщені на гетероатом, роль якого відіграють атоми елементів N, O, S; а меншою мірою Si, P, B, Sn. Розрізняють хімію **насичених, ненасичених і ароматичних гетероциклів.**

**Насичені гетероцики** поділяють на **<u>одногетероатомні</u>** – такі, як оксетан (I), тетрагідрофуран (2), тіофан (3), піперидин (4), деякі лактами (капролактам 5) та **<u>полігетероатомні</u>** – з кількома гетероатомами: діоксан (6), піперазин (7). Їх властивості подібні властивостям їх лінійних аналогів.




1 2 3 4 5 6 7

До **ненасичених гетероциклів** відносяться гетероцикли з 1 або кілька подвійними зв'язками (положення яких вказується локантом, напр., 2-тіет), або частково відновлені ароматичні гетероцикли, тоді цифри в назвах є номерами гідрованих атомів С або N, напр., 2,5-дигідрофуран та ін.




**2-Тіет** **2,5-Дигідрофуран** **2,5-Дигідротіофен** **2,3-Дигідротіофен**

До найбільш поширених відносяться **ароматичні системи небензоїдного типу.** Їх різноманітність є величезною, і відносно вичерпаний їх розгляд неможливий, оскільки хімію <u>кожного гетероциклу</u> вивчають окремі наукові школи, для поширених – розроблено монографії їхніх властивостей.

Через різноманітну біоактивність, фізіологічну важливість ароматичні гетероцикли є не тільки цінними і незамінними природними сполуками, але й дуже цікавими об'єктами для теоретичної органічної хімії та корисними для численних галузей народного господарства: фармації, органічного синтезу, медицини, технології фарбування, ткацтва, виробництва пестицидів.

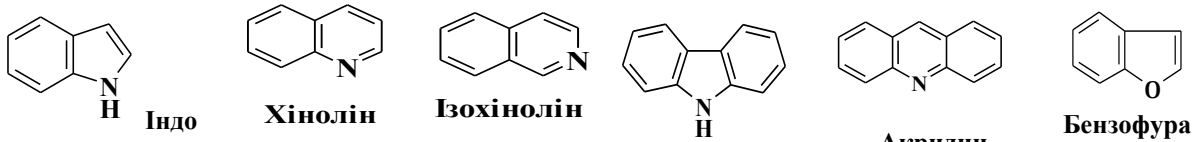
Ароматичні гетероцикли поділяють за кількістю гетероатомів в циклі, напр., I група – *моноциклічні*, що містять 1 гетероатом:

До першої групи належать:

**Н Пірол** **Тіофен** **Фуран** **Піридин**

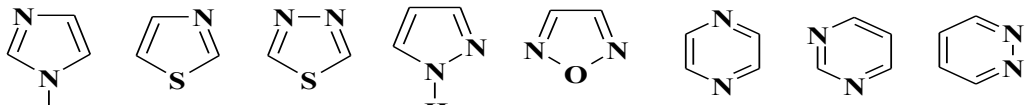
За IUPAC
назва піридину – **азин.**

і II група – *поліциклічні конденсовані системи з одним гетероатомом:*

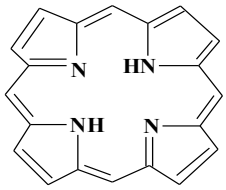



**Індол** **Хінолін** **Ізохінолін** **Карбазол** **Акридин** **Бензофуран**

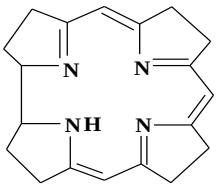
Існує багато важливих гетероциклів з двома і більше гетероатомами, найпоширенішими є п'ятичленні – імідазол (8), 1,3-тіазол (9), 1,3,4-тіадіазол (10), піразол (11), фуразан (12), і шестичленні: піразин (1,4-діазин, 13), піримідин (1,3-діазин, 14), піридазин (1,2-діазин, 15):



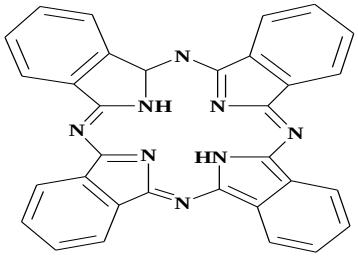

Окрема група **ароматичних** гетероциклів з кількома гетероатомами – це макроциклічні системи, напр., гетероцикл порфіну (30 π-електронів) та його похідні – порфірини, заміщені фталоціаніни, корини.



**Порфін**



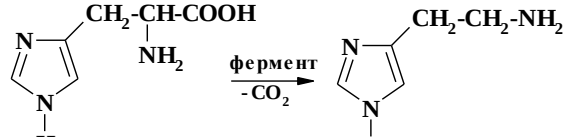
**Корин**



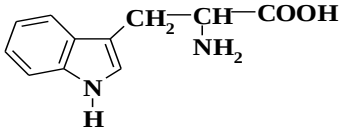
**Фталоціанін**

Крім того, всім моногетероциклам притаманна класифікація за розміром циклу: три-, чотири-, п'яти-, шести-, семичленні тощо, або за природою гетероатома: оксагетероцикли (фуран), азагетероцикли (пірол), тіогетероцикли (тіофен), змішані – з кількома різними гетероатомами (фуразан).

**1.4.2.2. Знаходження в природі.** Це численний клас органічних речовин, який включає близько **2/3 усіх природних і синтетичних сполук (!)**. Серед найважливіших природних сполук до гетероциклів відносяться: нуклеїнові кислоти (ДНК і РНК) – носії та передавачі генетичної інформації; АТФ і АДФ – акумулятори енергії живих організмів (містять гетероциклічну основу аденін); барвники, як рослинні (індиго, марена), так і тваринні (пурпур); амінокислоти (пролін, гістидин і триптофан) – складові білків і пептидів; алкалоїди (груп морфіну, нікотину,



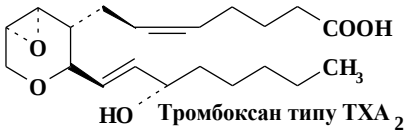

**Гістидин** **Гістамін**



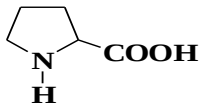
**Триптофан**

хініну, кофеїну та ін.); провітаміни і вітаміни ($B_1$, $B_2$, $B_5$, $B_6$, $B_9$, $B_{13}$, E, H, N, P); антибіотики різних груп; похідні пурину, проміжні та кінцеві продукти життєдіяльності організмів (індол та ін.), а також природні пігменти (жовч, хлорофіл рослин і бактерій, гем крові, цитохроми, рослинні антоціани), коферменти (напр., кофактор біоацилування кофермент А), отрути та токсини рослин і тварин (*напр*., мускарин мухоморів, амигдалин кісточкових, тетродотоксин риб фугу, жаб *Atelopus*та ін.), біорегулятори, напр., тромбоксани обох типів (А і В), ліки (анальгін, теобромін, кофеїн, пілокарпін, ін.), складові м'язових та ін. білків (триптамін, гістамін), макрогетероциклічні природні системи на основі корину (вітамін $B_{12}$), порфіну (гемоглобін, міоглобін, хлорофіл).

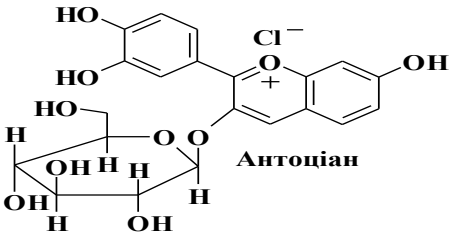
Пігмент жовчі



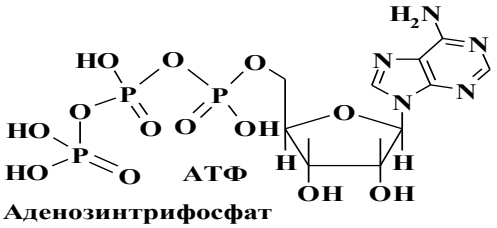
Тромбоксан типу ТХА$_2$



Пролін



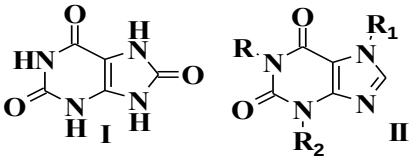
Антоціан



АТФ

Аденозинтрифосфат

Піримідин і пурин (пуринові основи) беруть участь у побудові нуклеотидів – ланок нуклеїнових кислот, деяких коферментів, ін. БАР. Дуже поширеними є **кофеїн** – збуджувач і стимулятор нервової системи (горіхи кола, зерна кофе, чайний лист) і алкалоїди його групи: **теобромін** – діуретик і стимулятор (какао-боби), **теофілін** – судинорозширювальний засіб (листя чаю), **ксантин** – важливий проміжний продукт азотистого обміну пуринів, перетворюється на сечову кислоту (I).



I 2,6,8-Триоксопурин
(сечова кислота)

II Ксантин R = R $^1$ = R$^2$ = H

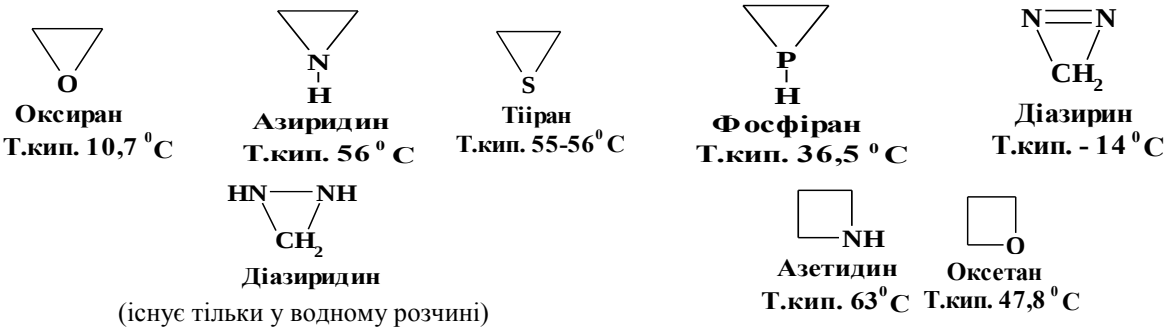
Кофеїн R = R $^1$ = R$^2$ = $CH_3$

Теобромін R = H, R $^1$= R$^2$ = $CH_3$

Теофілін R$^1$ = H, R = R $^2$ = $CH_3$

**1.4.2.3. Фізичні властивості.** Серед *насичених* гетероциклів за н. у. немає газуватих речовин. За агрегатним станом це рідини або тверді, здебільшого, кристалічні речовини. Невеликі цикли: тііран, оксетан – рідини з низькими т. кип., а оксиран за кімнатних умов – газ, т. кип. 10,7 °С.

Деякі *ненасичені* гетероцикли мають стан газу вже за н. у.:



Оксиран
Т.кип. 10,7 $^0$С

Азиридин
Т.кип. 56 $^0$ С

Тііран
Т.кип. 55-56$^0$С

Фосфіран
Т.кип. 36,5 $^0$ С

Діазирин
Т.кип. - 14 $^0$С

Діазиридин

(існує тільки у водному розчині)

Азетидин
Т.кип. 63$^0$С

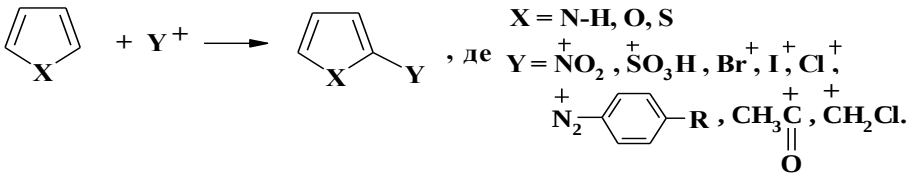
Оксетан
Т.кип. 47,8 $^0$С

У гетероциклах також спостерігається очевидний вплив водневих зв’язків: в порівнянні з фураном пірол кипить аж при 131 °С. Конденсованість циклів також сприяє збільшенню т. кип. і т. топ., напр., т. топ. піримідину 21 °С, а т. топ. пурину сягає 216 °С. Зі збільшенням циклів спостерігається перехід до твердого агрегатного стану, зростання т. топ.

**1.4.2.4. Хімія ароматичних систем небензоїдного типу. А. Хімічні властивості п’ятичленних гетероциклів.** 1. Реакції $S_E$ характерні для ароматичних гетероциклів за аналогією з реакціями бензену. Відміченими є інертність піридину, підвищена активність піролу, імідазолу і фурану, що є наближеними до активованих ароматиків типу фенолу, знижена здатність

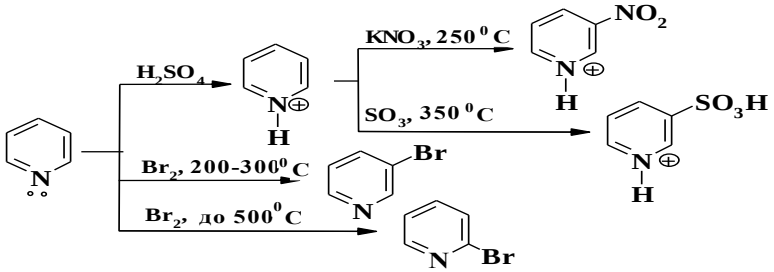
тіофену, в порівнянні з ін. 5-членними гетероциклами.

Електрофільне заміщення 5-членних циклів в основному відбувається за α-положенням ядра через його підвищену електронну густину:



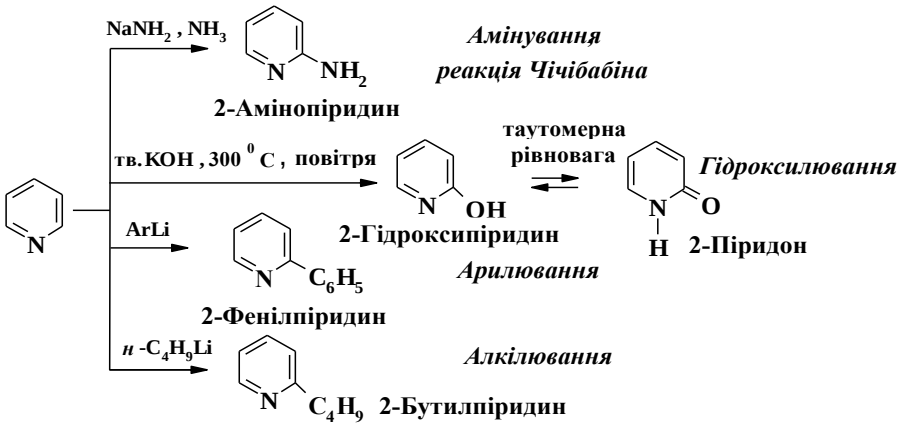

**Б. Хімічні властивості шестичленних гетероциклів** розглянемо на прикладі піридину.

**1.** Експериментально підтверджені **реакції електрофільного** заміщення в кільце піридину (дуже утруднені через вплив N):

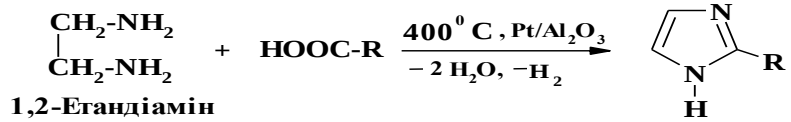



**2. Нуклеофільне заміщення піридину**. Електронна ситуація молекули піридину, його основність сприяють реакціям нуклеофільного заміщення $S_N$, при цьому атаці нуклеофілів підлягають 2-е (α-) або 4-е (γ-) положення.

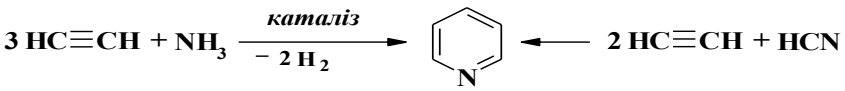
Це пояснюється активуючим впливом атома N на механізм $S_N$.




**1.4.2.5. Методи одержання гетероциклів. 1. Промисловий метод синтезу імідазолу** та його 2-R-похідних – це взаємодія діамінів з карбоновими кислотами, альдегідами і спиртами:




**2. Методи одержання 6-членних гетероциклів** наведено на прикладі одержання піридину через каталітичну конденсацію етину з $NH_3$ або HCN:




**3. Одержання 5-членних циклів з одним гетероатомом** зображає

схема 1.4.2 рос. хіміка Ю.К. Юр'єва, яка демонструє перетворення фурану, тіофену, піролу за певних умов:

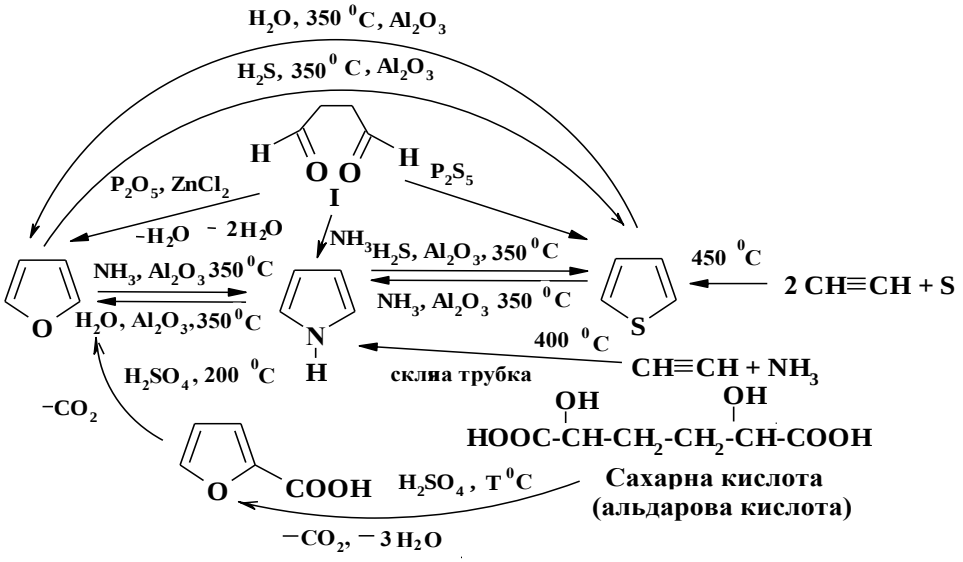
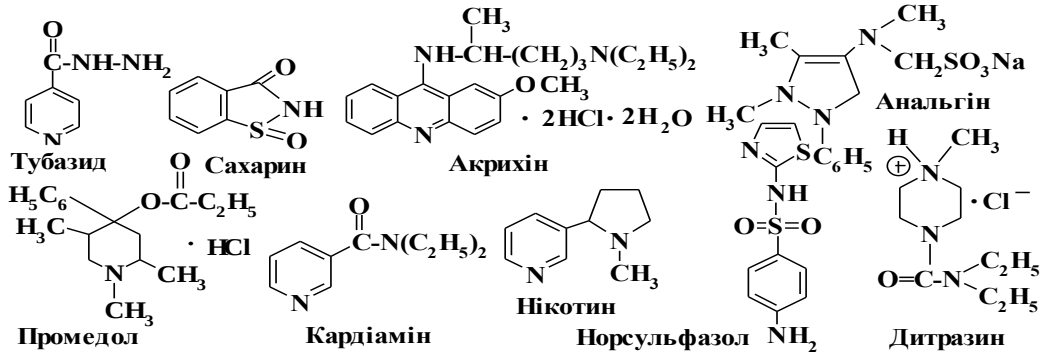



Схема 1.4.2. Методи одержання деяких п'ятичленних гетероциклів

**4. Промислове одержання гетероциклів.** Отримання піридину, хіноліну та ізохіноліну, а також триядерного акридину, забезпечує коксохімічне виробництво і кам'яновугільна смола (пірол, тіофен, індол, ін.).

**1.4.2.6. Екологічна небезпека гетероциклів.** Штучні барвники, лікарські засоби з простроченим терміном зберігання, хімікати на основі гетероциклів для виробництва фото- і кіноплівки, пестициди, барвники – найімовірніші забруднювачі харчових продуктів, ґрунту, водойм і скидів.




Деякі гетероцикли є справжніми отрутами: азиридин – високотоксичний, отруєння типу променевої хвороби, антидотів немає $ЛД_{100}$ = 5–15 мг/кг.

Серед поширених штучних гетероциклів: замінник цукру сахарин, штучні макроциклічні системи, серед яких барвники (*фталоціаніни*) та комплексони, численні ліки: протитуберкульозні – тубазид; протималярийні – акрихін, плазмохін; анальгетики (знеболювальні препарати) – промедол, анальгін; кардіологічні засоби – кардіамін; антибактеріальні – норсульфазол; антигельмітні – дитразин, на основі піперазину; протизапальні – на основі піразолу. Алкалоїд тютюну – нікотин, зв'язаний з проблемою паління і наркотичною дією, застосовується як інсектицид.

## Лекція 5. Функціональні оксигеновмісні похідні вуглеводнів

1.5.1. Спирти: класифікація, знаходження в природі, властивості.
1.5.2. Феноли: загальна характеристика, фізичні і хімічні властивості.

Найпоширенішими функціональними похідними вуглеводнів є оксигеновмісні, до класів яких входять спирти різної будови, феноли, альдегіди, кетони, карбонові кислоти, амінокислоти та їх похідні етери та естери.

### 1.5.1. Спирти

**1.5.1.1. Визначення та класифікація спиртів. Спирти** (або **алкоголі**) – це органічні речовини, молекули яких містять функціональну гідроксильну групу –ОН, їх можна розглядати як вуглеводні, в яких атом або кілька атомів Гідрогену заміщені на ОН-групу, тобто це сполуки загальної формули **R–OH,** де R – алкіл – $C_nH_{2n+1}OH$, алкеніл – $C_nH_{2n-1}OH$, алкініл – $C_nH_{2n-3}OH$, циклоалкіл – $C_nH_{2n-1}OH$), арил – $C_nH_{2n-7}OH$. Клас спиртів позначається у назвах суфіксом **–ол.**

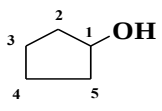
Класифікація спиртів відбувається за •• *будовою С-С-ланцюга*. Наявність тільки простих зв'язків відносить спирти до насичених, це **алканоли, напр., метанол** $CH_3OH$. Похідні ненасичених вуглеводнів з ОН-групою складають групи **ненасичених спиртів**, це **еноли** – ланцюг яких містить подвійний зв'язок або **іноли** – спирти з потрійним зв'язком, напр.:

$CH_3–CH=CH–CH_2OH$ $HC\equiv C–CH_2–CH_2OH$.

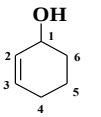
**Бут-2-ен-1-ол** **Бут-3-ин-1-ол**

Спирти, в яких ОН-група зв'язана безпосередньо з бензеновим ядром – це **феноли**, або **ареноли**, напр., $C_6H_5OH$ – фенол.

із замкненим ланцюгом виникають циклоалканоли і циклоалкеноли:



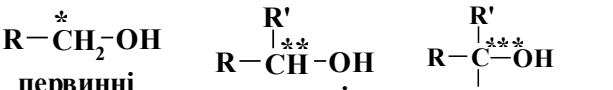

**Циклопентанол**




**Циклогекс-2-енол**

**Ароматичні спирти** – це сполуки, гідроксильна група яких є у ланцюзі арену, напр., бензиловий спирт $C_6H_5–CH_2–OH$.

•• *за будовою алкілу,* який безпосередньо сполучається з функціональним **–ОН;** через можливості ізомеризації ланцюга, алканоли розрізняють як:



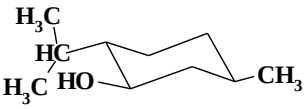

**первинні** **вторинні** **третинні**

У назві вказують курсивом скорочено без крапки з дефісом – *втор-, трет-* (*втор*-бутанол).

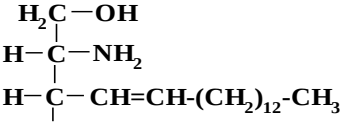
•• *за числом* ОН-*груп*, що визначає *атомність* спирту; спирти поділяють на одноатомні – алкан**ол**и, або алкоголі, напр., пропанол; **двохатомні,** або **гліколі** (*від гр. glykys – солодкий*), напр., етиленгліколь або за IUPAC етан-1,2-ді**ол** $CH_2(OH)–CH_2(OH)$; **триатомні**, або **гліцероли,** напр., гліцерин або за IUPAC пропан-1,2,3-три**ол** $CH_2(OH)–CH(OH)–CH_2(OH)$.

**1.5.1.2. Знаходження в природі.** Бродіння фруктів, ягід, зерна, картоплі, рису, ін. продуктів рослинного походження приводить до утворення етанолу – найпоширенішого спирту. Деякі спирти знайдено у вільному стані: листяний спирт (гекс-3-ен-1-ол) міститься у зеленому листі,

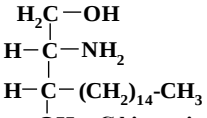
а циклічний ментол – в олії м'яти перцевої. Вищі спирти цериловий і мірициловий знайдено у бджолиному, карнаубському, льняному восках, вищі козаноли – в олії пшениці, а також у вигляді естерів – у вовняному жирі овець. Децило́вий спирт виділяють з листя і квітів коріандру. Організм людини здатний теж виробляти спирти; у невеликій кількості етанол завжди присутній в крові. При додатковому попаданні в організм етанолу у печінці відбувається окиснення надлишкового етанолу до етаналю.



***L*-Ментол**

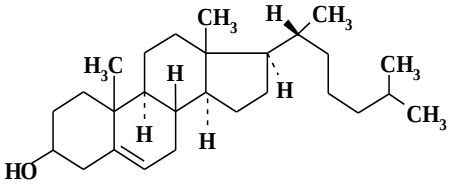


**Сфінгозин**

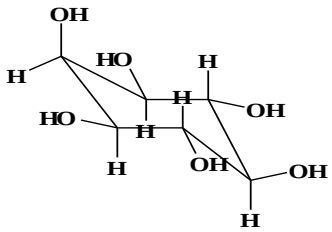


**Сфінганін**

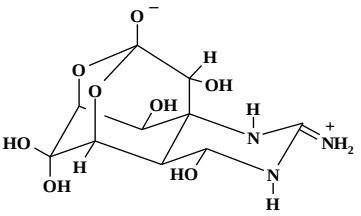
Гліцерол є компонентом гліцероліпідів, які складають половину всіх природних жирів; на основі вищих аміноспиртів – сфінганіну і сфінгозину, побудовані мембранні ліпіди, нервова тканина і гангліозиди мозку тварин і людини. Ненасичені спиртові й гідроксикислотні компоненти входять до складу важливих біорегуляторів і медіаторів запалювальних процесів – лейкотриєнів (ліпоксину). Природні отрути і токсини з фрагментами гліколю (тетродотоксин риб фугу), конденсованих циклоалканолів (буфоталін жаб); а рослинна отрута цикутоксин є вищим триєндіїновим спиртом.



**Холестерол**



***Мезо*-інозит (вітамін $B_8$)**



**Тетродотоксин**

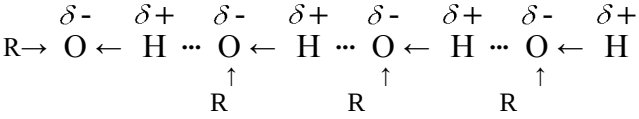
Поліє́нові природні антибіотики містять фрагменти багатоатомних спиртів. Природні стерини – родоначальники стероїдних гормонів, є конденсованими аліциклічними спиртами. Похідні фенолу в т. ч. конденсовані, є складовими важливих вітамінів, серед яких рутин, вітамін $K_1$, Е (токоферол). Необхідний для нормального розвитку організмів *мезо*-інозит (вітамін $B_8$), – багатоатомний циклоалканол, міститься в тканинах багатьох рослин, м'язах і мозку тварин. Сорбітол – поширений у природі (водорості, вищі рослини, плоди) є замінником цукру і вихідним реагентом для синтезу вітаміну С. Триметиламіноспиртом є холін, що входить до складу нервового медіатора ацетилхоліну і має ліпотропну дію.

**1.5.1.3. Ізомерія спиртів.** Ізомерія спиртів не обмежується тільки структурною або міжкласовою, а поширюється за рахунок положення функціонального гідроксилу (пропан-1-ол, пропан-2-ол) і стереоізомерії.

**1.5.1.4. Фізичні властивості.** Агрегатний стан вже у перших членів гомологічних рядів насичених і ненасичених спиртів – це рідини з характерним запахом, що дуже відрізняє їх від відповідних *газуватих* вуглеводнів, які *не мають запаху* (виняток – етен із слабким запахом). Якщо кіль-

кість атомів С сягає 12, спирти мають твердий агрегатний стан. Густина, т. кип. і т. топ. збільшуються зі зростанням довжини ланцюга, а розчинність спиртів, навпаки, зменшується.

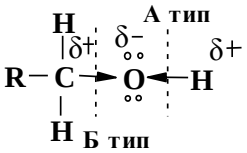
Різка зміна агрегатного стану і збільшення констант пояснюються існуванням тісних міжмолекулярних взаємодій – водневих зв'язків з утворенням молекулярних асоціатів. Їх руйнація потребує додаткової енергії.



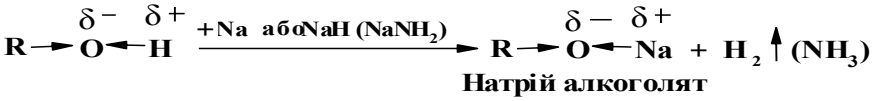
де ··· – водневий зв'язок, R – алкільний залишок; стрілка вказує напрям зсуву електронної густини в молекулі спирту ROH під впливом Оксигену.

Гліколі і гліцероли солодкого смаку, вони мають кращу розчинність і високі т. кип. і т. топ., в'язкість, що пояснюється більшою кількістю гідрофільних ОН-груп, і більшими можливостями утворення водневих зв'язків.

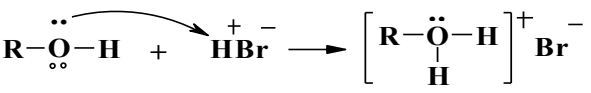
**1.5.1.5. Хімічні властивості насичених одноатомних спиртів.** Для спиртів характерні реакції, що відбуваються завдяки електронегативності Оксигену. Можливість розриву сильно полярного зв'язку $\overset{\delta-}{O}\leftarrow\overset{\delta+}{H}$ і менш полярного $\overset{\delta+}{C}\rightarrow\overset{\delta-}{O}$ створює два типи реакцій – А і Б. Реакції окиснення з деструкцією молекули у деяких випадках розглядаються окремо як тип В.



**Тип А. Реакції з розривом зв'язку О–Н. А.1. Кислотно-основні властивості спиртів.** Полярність ОН-зв'язку спиртів створює умови їх йонізації та можливості відриву протона, що й спостерігається в реакціях з лужними та деякими ін. металами (Ca, Mg, Al), натрій амідом або гідридом; що свідчать про кислотні властивості спиртів:



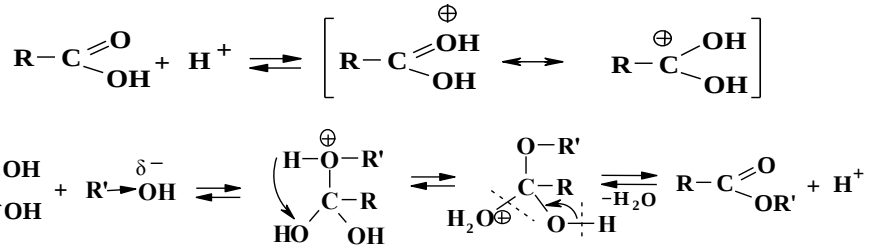
З іншого боку, спирти являють собою основи, що за силою подібні воді. Їх основні властивості проявляються у здатності реагувати з мінеральними кислотами з утворенням солей оксонію, через приєднання $H^+$



до Оксигену спирту, за аналогією утворення йона гідроксонію води:

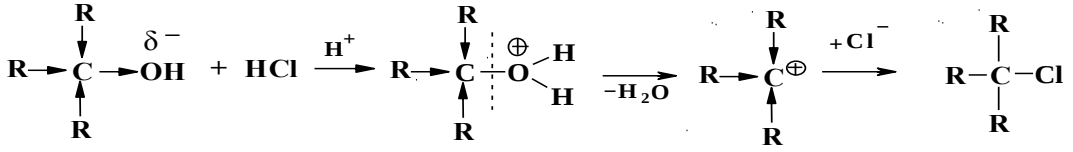
$$H_2\ddot{O} + H^+ \rightarrow H_3O^+.$$

**А.2. Реакція естерифікації** – це реакція спиртів з карбоновими або неорганічними кислотами з утворенням **естерів** (*від англ. ester – складний ефір*). Реакція йде в присутності каталізатора $H_2SO_{4\ конц.}$ або кислот Льюїса ($ZnCl_2$); її механізм – приєднання-відщеплення (протона):



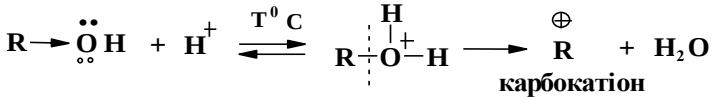
**Тип Б. Реакції з розривом зв'язку С–О**.

**Б.1. Заміщення гідроксилу спиртів на галоген** здійснюється через попереднє протонування дією галогеноводнів HI > HBr > HCl, галогенідів $PCl_3$, $PCl_5$, $ZnCl_2$, галогеноангідридів ($SOCl_2$) за механізмом $S_N$:

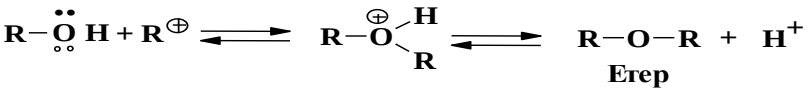


**Б.2. Реакція етерифікації** – утворення етерів при каталітичному нагріванні спиртів з відщеплення молекули води від двох молекул спирту.

**Етери** (*від гр. aithēr – ефір*) – складні органічні сполуки, в яких два однакових або різних радикали сполучаються через О-місток. Етер розглядають як молекулу води, в якій два атоми Гідрогену заміщені алкільними залишками. Загальна формула етерів R–O–R′ (R=R′ або R ≠ R′). Процес можна назвати міжмолекулярним самоалкілюванням:

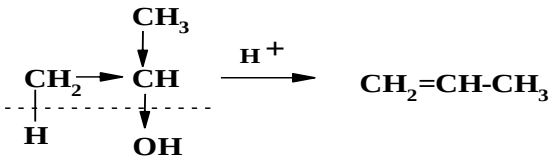


карбокатіон



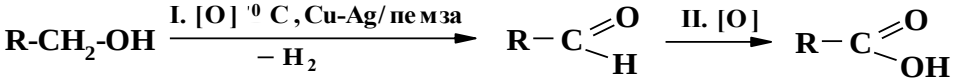
Етер

**Б.3. Дегідратація спиртів** – реакція внутрішньомолекулярного відщеплення молекули води від молекули спирту з утворенням алкену:



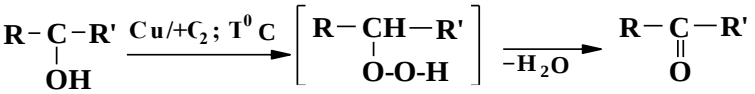
**Тип В. В.1. Реакції окиснення** (розщеплення О–Н-, С–Н-, С–С-зв'язків. Повне окиснення спиртів з їх кінцевою деструкцією – це згоряння з утворенням $CO_2$ і води: $2C_nH_{2n+1}OH + 3nO_2 \rightarrow 2nCO_2 + 2(n+1)H_2O$.

**В.2. Окиснення первинних спиртів** йде за двома стадіями при нагріванні з утворенням спочатку альдегідів, а далі – карбонових кислот:



Альдегід Карбонова кислота

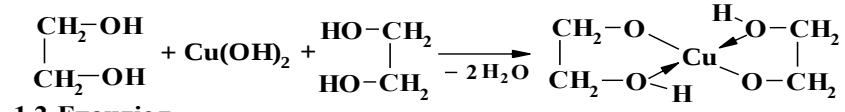
**В.3. Окиснення вторинних спиртів** призводить до кетонів; проміжним продуктом окиснення, за умов застосування $O_2$ повітря, є гідропероксиди:



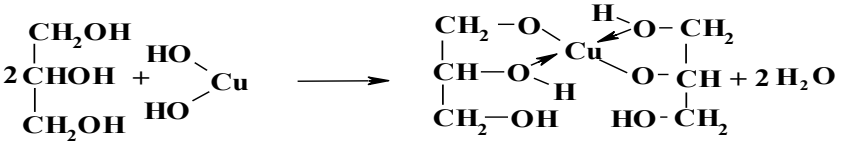
Проміжний гідропероксид Кетон

**1.5.1.6. Хімічні властивості багатоатомних спиртів.** Поведінка багатоатомних спиртів в хімічних реакціях естерифікації і етерифікації, заміщення гідроксилу на галоген, дегідратації й окиснення відповідає викладеним вище властивостям насичених одноатомних спиртів, однак збільшення кількості ОН-груп в молекулах надає їм додаткової особливості й своєрідності у характерних процесах комплексоутворення:

**1. Кислотні властивості** етан-1,2-діолу, пропан-1,2,3-триолу, ін. гліколей і алкантриолів виражені сильніше, ніж у одноатомних спиртів. Про це свідчать їх здатність реагувати не тільки з активними металами або їх оксидами, але й з гідроксидами важких металів. Цікаві перетворення з утворенням яскраво синіх комплексних сполук – **гліколятів** і **гліцератів**, є настільки характерними, що є якісними реакціями на багатоатомні спирти:

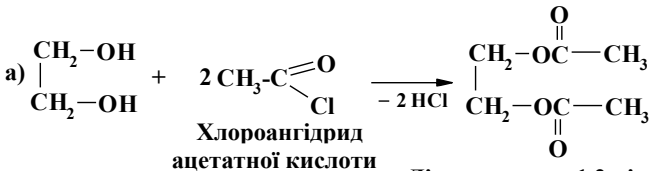


1,2-Етандіол — Купрум(II) гліколят (яскраво-синій)

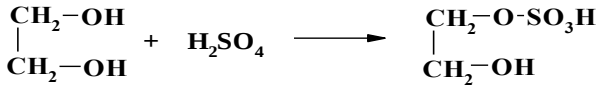


Купрум(II) гліцерат (яскраво-синій)

**2. Естерифікація** в реакціях з а) карбоновими кислотами або їх похідними; б) з мінеральними кислотами В залежності від умов реакція йде за однією (б) або за кількома гідроксигрупами (а):

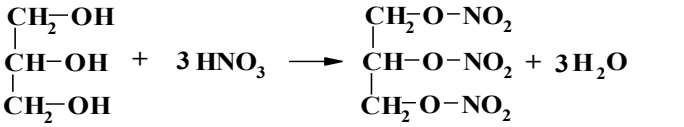


Хлороангідрид ацетатної кислоти — Діацетат етан-1,2-діолу



Моносульфат етан-1,2-діолу

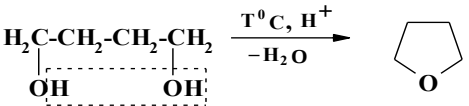
Естери гліцерину мають власну назву – **гліцериди.** Тринітрогліцерид (за фармацевтичною назвою «нітрогліцерин») використовують як кардіологічний засіб, це вибухонебезпечна речовина, основа динаміту.



Пропан-1,2,3-триол, або гліцерол (гліцерин) — Тринітрат пропан-1,2,3-триолу, або тринітроглицерид

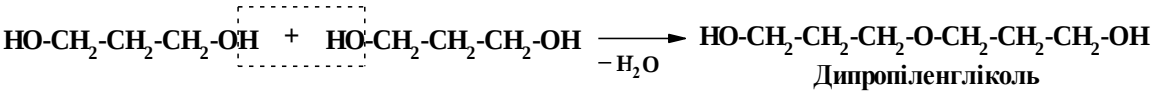
**3. Дегідратація поліолів** відбувається за кількома напрямками:

**а) внутрішньомолекулярна дегідратація** як й для одноатомних спиртів призводить до алкенолів, кетонів або альдегідів, але за певних умов та розташуванні гідроксильних груп перетворюються на гетероцикли:



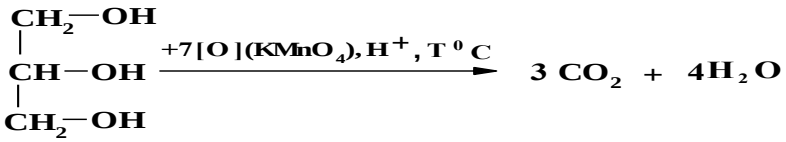
Бутан-1,4-діол — Тетрагідрофуран

**б) міжмолекулярна дегідратація** з утворенням лінійних дигідроксиетерів – олігомерів, можлива одержання *полігліколей* або гетероциклів:



Дипропіленгліколь

**4. Окиснення к**алій перманганатом у кислому середовищі призводить до повного окиснення, за типом згоряння:



**1.5.1.7. Хімічні властивості ненасичених спиртів.** Реакційні властивості ненасичених спиртів сполучають у собі хімію спиртів і реакції ненасичених вуглеводнів $-A_E$ за подвійним або потрійним зв'язком.

Перший член гомологічного ряду – вініловий спирт не існує через нестійкість і швидке перетворення на альдегід.

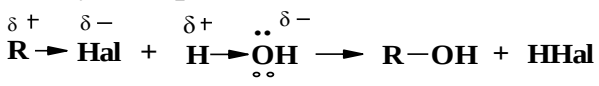
**1.5.1.8. Методи одержання спиртів. 1. Бродіння**. Відомим зі стародавніх часів є процес **бродіння цукристих речовин** (крохмалю, клітковини, цукрози, глюкози та ін.) за допомогою дріжджів, покривних грибків (у винограду, сливи), ферментів (ензимів) з одержанням етанолу:

$$\underset{\text{Крохмаль}}{(C_6H_{10}O_5)_n} \xrightarrow{\text{Гідроліз } nH_2O,\ H^+,\ T\,^\circ C} \underset{\text{Глюкоза}}{nC_6H_{12}O_6} \xrightarrow{\text{Бродіння}} \underset{\text{Етанол}}{2nC_2H_5OH} + 2nCO_2$$

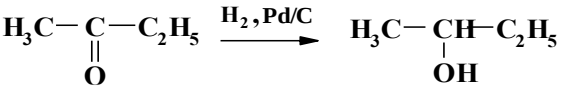
**2. Гідроліз. 2а**. Промисловий синтез спиртів з **алкенів** каталітичною гідратацією. Напрям приєднання йде за правилом Марковникова:

$$R–CH=CH_2 + H_2O \xrightarrow{Al_2O_3} R–CH(OH)–CH_3$$

**2б. Гідроліз галогеноалканів** – це нуклеофільне заміщення $S_N$, діючий нуклеофіл $OH^-$-іон атакує карбокатіон:



**3. Відновлення.** Каталітичне гідрування**,** напр., кетонів воднем з використанням паладію на вугіллі або естерів карбонових і дикарбонових кислот:



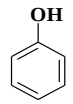
**Бутанон** **Бутан-2-ол *(втор*-бутиловий спирт)**

**4. Оксосинтез** – промисловий метод одержання технічних спиртів нагріванням синтез-газу з каталізаторами Cu, ZnO, Co:

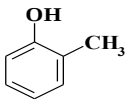
$$\underset{\text{Водяний, або синтез-газ}}{CO + 2H_2} \xrightarrow{p=5–10\text{МПа, ZnO,300}^\circ\text{C}} CH_3OH,$$

### 1.5.2. Феноли, або ареноли: загальна характеристика

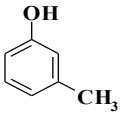
**1.5.2.1. Класифікація й ізомерія.** Феноли, за IUPAC номенклатурою бензеноли, або ареноли – гідроксипохідні бензену, класифікують за кількістю ОН-груп в молекулі: це одно- або двохатомні ареноли, а при понад 3-х ОН-груп їх відносять до поліатомних. Вже у другого члена гомологічного ряду фенолів – крезолу, виникають ізомери (*орто*-, *мета*- і *пара*-крезоли):



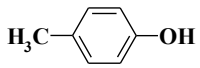
**Бензенол (фенол)**



**2-Метилбензенол, або 2-метилфенол (*орто*-крезол)**



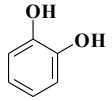
**3-Метилбензенол, або 3-метилфенол (*мета*-крезол)**



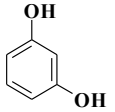
**4-Метилбензенол, або 4-метилфенол (*пара*-крезол)**

(У дужках тривіальні назви.)

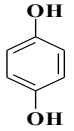
Ще більше їх у 3-го члена ряду – ксиленолу (напишіть самостійно формули семи ізомерів). Двох- і триатомні феноли також мають ізомери в залежності від розташування гідроксильних груп відносно одна одної:



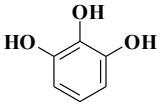
**Бензен-1,2-діол (пірокатехін)**



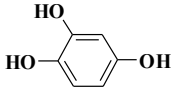
**Бензен-1,3-діол (резорцин)**



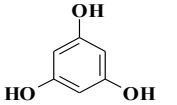
**Бензен-1,4-діол (гідрохінон)**



**Бензен-1,2,3-триол (пірогалол)**

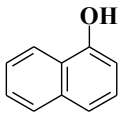
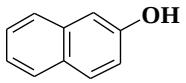


**Бензен-1,2,4-триол (гідроксигідрохінон)**



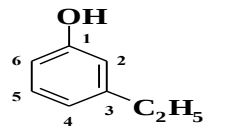
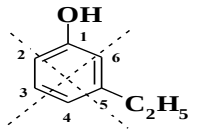
**Бензен-1,3,5-триол (флороглюцин)**

У найпростішого аренолу з конденсованими ядрами – нафтолу, виникають два ізомери, для них, крім цифрових, застосовують літерні позначки α- і β-:

1-Нафтол (α-Нафтол) 2-Нафтол (β-Нафтол)

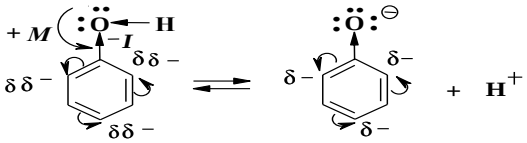
**1.5.2.2. Номенклатура.** Серед аренолів і їх похідних дуже поширені тривіальні назви, але й за номенклатурою IUPAC назви утворюються дуже просто: шляхом перелічення локантів і замісників і додавання до кореня *бензен* суфікса *–ол*, тобто – бензен*ол*. Нумерацію визначає група –ОН.

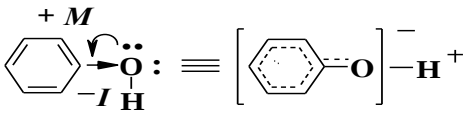
3-Етилфенол 5-Етилфенол

**1.5.2.3. Фізичні властивості.** Феноли одноатомні мають рідкий (*мета*-крезол) або кристалічний, напр., фенол, *о*- і *п*-ксиленоли агрегатний стан. У чистому вигляді вони є безбарвними, однак через окиснення на повітрі рожевіють, мають специфічний «фенольний» запах. Це низькотопкі кристали (т. топ. фенолу 43 ºС, а ізомерів його гомологів – крезолів, ще нижче) або висококиплячі рідини малорозчинні у воді за кімнатних умов.

**1.5.2.4. Хімічні властивості.** Спираючись на будову фенолу, можна передбачити його схильність до реакцій $S_E$ у бензеновому кільці, завдяки +*M*-ефекту ОН-групи та її участі у спряженні, легкості розриву О–Н-зв'язку. Протонізація провокує сильнішу нуклеофільність фенолят-аніона через посилення негативних зарядів у 2-, 4-, 6-положеннях кільця, тобто δ– > δδ–.



**А. Реакції з розщепленням зв'язку О–Н. 1. Кислотні властивості**. Вимірювання $pK_a$ фенолів й їх похідних свідчить про їх кислотні властивості, від того стародавня назва фенолу – карболова кислота. Відносна воля протона через мезомерну стабілізацію фенолят-аніона посилює йонізацію фенолів у порівнянні зі алканолами і водою.



Посилення кислотних властивостей фенолу в порівнянні з алканолами віддзеркалюється на заміщення Гідрогену в ОН-групі фенолу:

$$C_6H_5O^{\delta-}{\leftarrow}H^{\delta+} + Na^+OH^- \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$$

**Натрій фенолят**

і не тільки при дії лужних металів, але й лугів, алкоголятів, йонів важких металів, напр., в реакції з ферум(III) хлоридом, яка через характерне фіолетове забарвлення комплексу – ферум(III) феноляту, є якісною реакцією на феноли: $6C_6H_5\text{-}OH + FeCl_3 \rightarrow H_3[Fe(C_6H_5O)_6] + 3HCl$

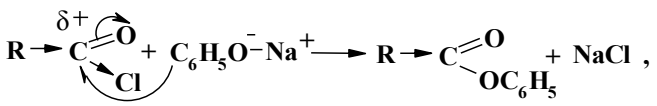
**2. Реакція Вільямсона** як двостадійний спосіб алкілування взаємодією з галогеноалканами. І стадія – активація фенолів взаємодією з алкоголятами лужних металів: $C_6H_5OH + C_2H_5ONa \rightarrow C_6H_5O^{\delta-}Na^{\delta+} + C_2H_5OH$;

ІІ стадія – безпосередньє алкілування фенолят-іона:

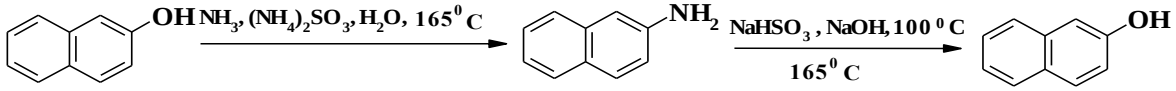
$$C_6H_5O^{\delta-}Na^{\delta+} + C_2H_5{}^{\delta+}Br^{\delta-} \rightarrow C_6H_5OC_2H_5 + NaBr.$$

**Етоксибензен (етилфеніловий етер, або фенетол)**

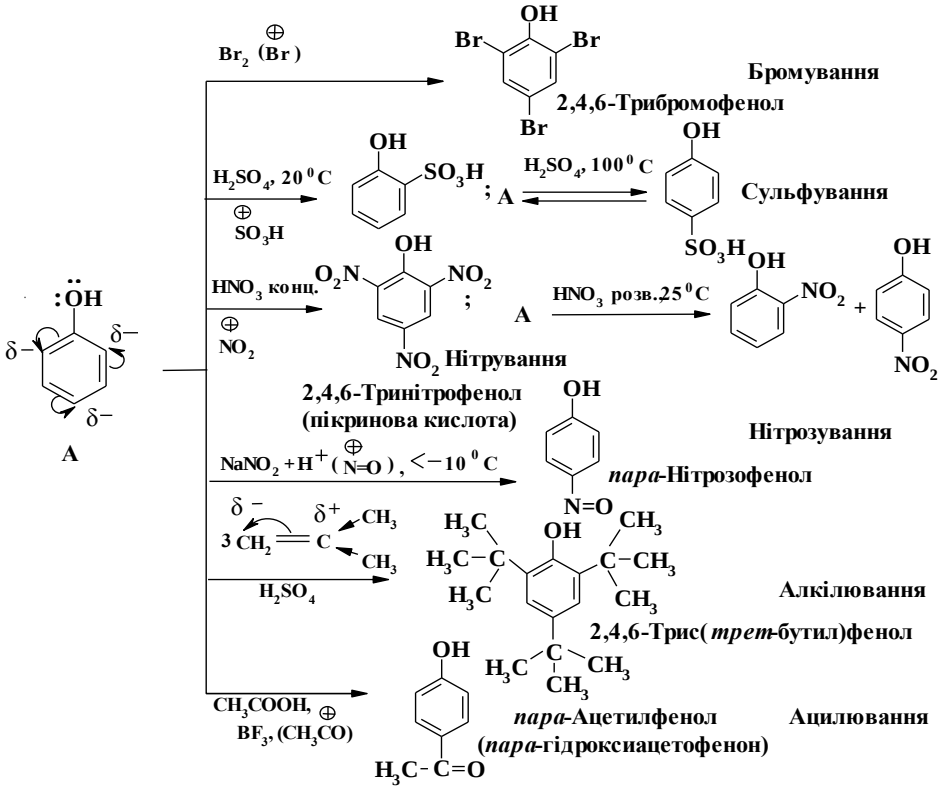
**3. Ацилювання ОН-групи**. Сильні ацилюючі агенти (карбонові кислоти та їх галогеноангідриди) реагують з фенолом, незважаючи на його низьку основність і нуклеофільність. О-Ацилювання відоме як реакція Шоттен-Баумана (якщо R= $–C_2H_5$ утворюється естер – феніл-пропаноат, або феніловий естер пропанової кислоти; R = $–C_6H_5$ – фенілбензоат).



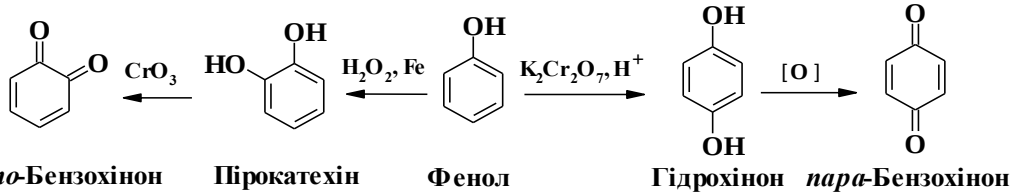

**4. Реакція Бухерера**, в якій β-нафтол зворотно перетворюється на амін, є цікавим винятком відносно утруднення розриву С–О-зв'язку:




**5. Реакції ароматичного кільця фенолів – електрофільне заміщення, $S_E$** є характерним для фенолів, йде значно легше, ніж у бензенів, завдяки активуванню кільця електронодонорною гідроксильною групою. (Діючі електрофіли відмічено на схемі позначкою заряду в колі):



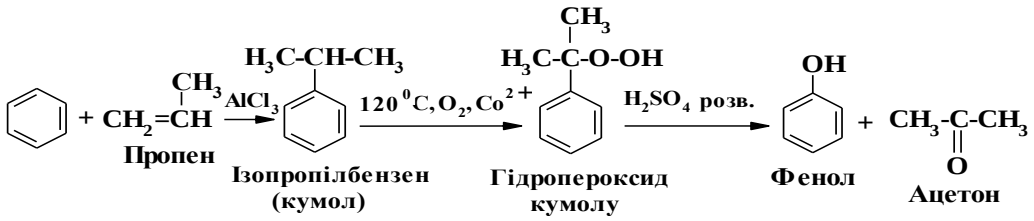

**6. Реакції окиснення фенолу**. В залежності від умов окиснення, природи окисника феноли окиснюються до різних сполук. Схильність до окиснення фенол виявляє вже при зберіганні: безбарвний, він рожевіє.



**1.5.2.5. Методи одержання. 1.** Високотемпературний **каталітичний гідроліз** неактивованих галогенопохідних бензену:

$$C_6H_5Cl + H_2O \xrightarrow{350^\circ C,\ Cu,\ NaOH,\ p} C_6H_5OH + HCl.$$

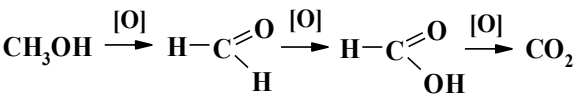
**2. Кумольний метод** Р.Ю. Удриса з подальшою розробкою промислової технології. Сутність способу – у каталітичному окисненні кумолу киснем повітря у присутності солей Co(II). Радикальний механізм окиснення приводить до утворення гідропероксиду кумолу, що розпадається під дією розв. $H_2SO_4$ на цінні продукти – фенол і ацетон:




**3. Промислові методи**. Сухою перегонкою вугілля з фенольної фракції кам'яновугільної смоли обробкою лугом одержують натрій фенолят. Дією на фенолят мінеральних кислот або оксидів добувають фенол:

$$C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O; \qquad C_6H_5ONa + HCl \rightarrow C_6H_5OH + NaCl$$

**1.5.2.6. Екологічна небезпека забруднення вод спиртами та фенолами.** Спирти належать до токсичних речовин. Особливу небезпеку становить **метанол**, який потрапляє в скидні води генераторних станцій, підприємств целюлозно-паперової, лакофарбової промисловості, виробництв синтетичних волокон, ВМС, феноло-формальдегідних смол. У поверхневих водах метанол здатний окиснюватися, знижуючи вміст кисню у воді, що є загрозою для гідробіонтів.




**Метанол** є сильною отрутою для людини, діє на нервову і серцево-судинну системи, викликає навіть у малих концентраціях атрофію очного нерва і сітківки очей, що зумовлено зниженням синтезу АТФ у сітківці. Стимуляція метанолом росту синьо-зелених водоростей (*син.* ціанеї, або ціанобактерії) – примітивних одноклітинних і багатоклітинних організмів, згубна для водойм через токсичне цвітіння води, продукування ними нейротоксинів і гепатотоксичних гептапептидів. Це є причиною виникнення анаеробних зон (заморів). Вода стає непридатною для вживання через такі наслідки: рак печінки у людей, загибель риби та ін. гідробіонтів.

Для людини летальною дозою метанолу є 30 г, гарантія повної сліпоти – 10 г. ГДК у воді рибних водойм 0,1 мг/дм$^3$.

**Етанол** відноситься до токсичних речовин з наркотичною залежністю, спричинює алкогольну інтоксикацію аж до летального кінця. Уражає мозок, серцево-судинну, нервову системи, печінку, ослаблює пам'ять.

**Етиленгліколь** фіксується у поверхневих водах через скиди текстильного, целюлозно-паперового виробництва, фармації, тютюнової та парфумерної промисловості. Токсичний для людей і тварин, він діє на

гемоліз еритроцитів крові, уражає нирки і ЦНС. Токсична концентрація для риб – 10 мг/дм$^3$. Зростання ланцюга гліколей збільшує токсичність.

**Феноли** є дуже поширеними полютантами; у скидних водах підприємств коксо-, лісохімічної, сланце- і нафтопереробної промисловості реєструють їх вміст понад 20 г/дм$^3$. Їх токсична небезпека ускладнюється розчинністю у воді, находженням у стані фенолят-аніона, вільного фенолу і фенолятів (солей), здатністю вступати у реакції полімеризації, поліконденсації з утворенням складних стійких гумусоподібних сполук. Для рибних водойм фоновим вважають вміст фенолу 20 мкг/дм$^3$. Багатоатомні феноли руйнуються шляхом окиснення дуже повільно в порівнянні з моноатомними. Наявність фенолів у водах порушує загальний санітарний стан водойми: вони впливають на живій світ водойм не тільки як токсиканти, але й через здатність змінювати вміст біогенних елементів і розчинних газів $O_2$ і $CO_2$, викликають у риб неспокій, збудженість, порушення координації руху, прискорення дихання, втрату чутливості. За умов застосування хлорофенолів як антисептиків для знезараження води утворюються стійкі сполуки хлорофенолів, навіть їх слідові кількості надають воді та рибі характерний присмак і запах, знищують водорості. Безпосередньо фенол – отрута нервової системи, дратує слизові оболонки, опіки на шкірі спричинюють гангрену; спостерігаються безладні кидки риб, перекидання набік, довготривалі судоми, пригнічення, смерть з явищами задухи через зниження дихального ритму, також впливає на запах і смакову якість риби. Ознаки отруєння риб: світлий окрас тіла риб, відкриті зябра, темні спина і голова, крововилив у зябра. ГДК$_В$ $10^{-3}$ мг/дм$^3$.

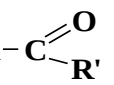
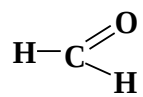
Застосування гербіцидів на основі хлоропікринів має найнебезпечніші наслідки для всіх компонентів біосфери і її мешканців через попадання до трофічних ланцюгів, надмірну токсичність і здатність до біоакумуляції. Динітропохідні *о*-циклогексилфенолу застосовують як *лімациди* для знищення равликів, слимаків, молюсків; вони також небезпечні для риб.

## Лекція 6. Оксигеновмісні карбонільні похідні вуглеводнів

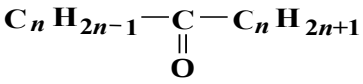
1.6.1. Альдегіди і кетони: загальна характеристика карбонільних сполук.
1.6.2. Альдегіди і кетони: будова, фізичні та хімічні властивості, методи одержання.

### 1.6.1. Альдегіди і кетони

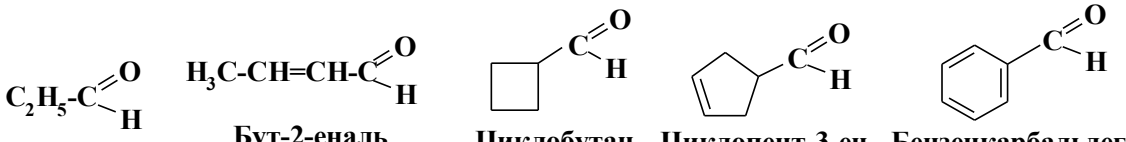
#### 1.6.1.1. Загальна характеристика класу сполук та їх класифікація

**Альдегідами і кетонами** називаються органічні функціональні сполуки, що містять карбонільну групу >C=O і відповідають загальній формулі  , де за умов R′=H сполуки відносяться до альдегідів, якщо R і R′ – вуглеводневі залишки: Alk, циклоалкіл-, Ar (арил), ін., то сполуки належать до кетонів; у випадку R=R′=H виникає перший представник гомологічного ряду альдегідів – метаналь:  .

В залежності від будови вуглеводневої складової розрізняють:

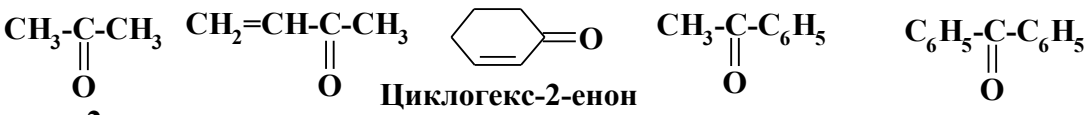
- аліфатичні насичені альдегіди $C_nH_{2n+1}CHO$ і кетони – $(C_nH_{2n+1})_2C=O$;
- ненасичені альдегіди $C_nH_{2n-1}CHO$ і кетони – 
- циклічні альдегіди і кетони – сполуки, в яких карбоніл пов'язаний з аліциклічним залишком: **$C_nH_{2n-1}CHO$**.
- ароматичні альдегіди і кетони – сполуки, в яких карбоніл сполучається з бензеновим ядром – **$C_nH_{2n-7}CHO$.**

**<u>Альдегіди</u>** – клас сполук, що за IUPAC визначається суфіксом –***аль***:



**Пропаналь** | **Бут-2-еналь (кротоновий альдегід)** | **Циклобутанкарбальдегід** | **Циклопент-3-енкарбальдегід** | **Бензенкарбальдегід (бензальдегід)**

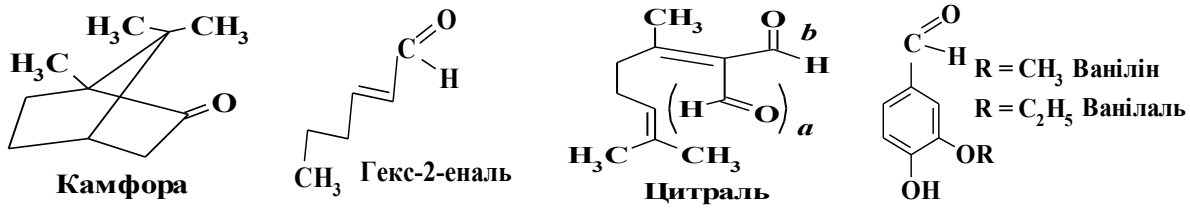
**<u>Кетони</u>** – клас сполук, що за IUPAC визначається суфіксом –***он***:



**Пропан-2-он (ацетон)** | **Бут-3-ен-2-он (вінілметилкетон)** | **Циклогекс-2-енон** | **1-Фенілетан-1-он (ацетофенон)** | **Дифенілметанон (бензофенон)**

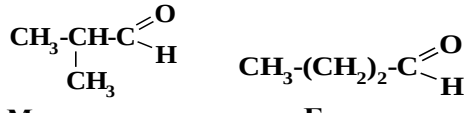
Префікс для карбонілу кетонів – *оксо*-, для альдегідів – *форміл*-.

**1.6.1.2. Знаходження в природі.** В природі більш поширеними є кетони, ніж альдегіди. З деревини сибірської піхти або камфорного лавра виділяють камфору – біциклічний кетон 1,7,7-триметилбіцикло[2,2,1]гептан-2-он, що також входить до складу багатьох природних олій полину, шавлії, соснової глиці, базиліку, скипидару смолистої деревини. Вищі альдегіди містяться у природних оліях, напр., цитраль, або 3,7-диметилокта-2,6-дієналь – головна складова олій евкаліпту, лимону, імбиру, вербени. Серед відомих *феромонів* комах за сигнал тривоги відповідає гекс-2-еналь. В плодах ванілі (рослини родини орхідних) міститься до 3 % духмяного **ваніліну** – 4-гідрокси-3-метоксибензальдегіду – ароматизатора в харчовій, парфумерній промисловості, а також у фармації (фтивазид).



**Камфора** | **Гекс-2-еналь** | **Цитраль** | **R = $CH_3$ Ванілін** | **R = $C_2H_5$ Ваніліаль**

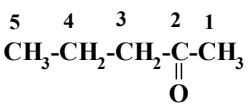
**1.6.1.3. Ізомерія.** Для альдегідів існує структурна ізомерія вуглеводневого залишку, напр., для 4-ого члена гомологічного ряду альдегідів – бутаналю, можливі такі структури:

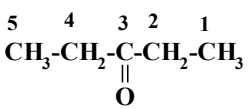


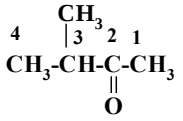
**2-Метилпропаналь** | ***н*-Бутаналь**

Ізомерія кетонів є небагато різноманітнішою, вона доповнюється зміною

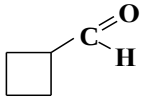
положення >C=O, напр., ізомери пентанону:

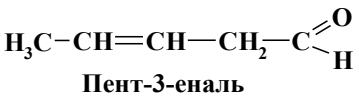

Пентан-2-он

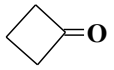

Пентан-3-он

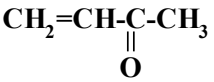

3-Метилбутан-2-он

Міжкласова ізомерія існує між циклічними і ненасиченими як альдегідами, так і кетонами (формули наведено для альдегідів $C_5H_8O$ і кетонів $C_4H_6O$):


Циклобутан-карбальдегід


Пент-3-еналь

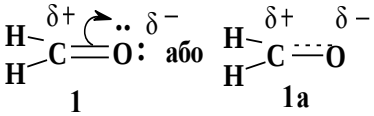

Циклобутанон


Бут-3-ен-2-он

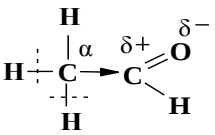
## 1.6.2. Альдегіди і кетони: будова, фізичні та хімічні властивості, методи одержання

**1.6.2.1. Фізичні властивості.** За винятком газуватого метаналю всі альдегіди і кетони мають рідкий агрегатний стан. Наявність карбонілу є причиною полярності молекул речовин цих двох класів, це й пояснює їхні підвищені т. кип. в порівнянні з неполярними алканами. Зниження т. кип. щодо температур спиртів з тією же кількістю атомів С у ланцюзі свідчить про їх зниження, тобто відсутність міжмолекулярних взаємодій, або воднених зв'язків. Полярність молекул альдегідів і кетонів споріднює їх з водою і сприяє розчинності, але вже з 5-го члена обох гомологічних рядів вона погіршується. Встановлено покращення їх запаху після 6-го члена ряду.

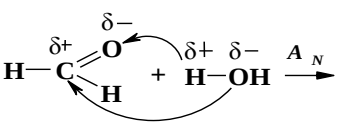
**1.6.2.2. Будова альдегідів**. Розглянемо електронну будову карбонільних сполук на прикладі першого члена гомологічного ряду – метаналю:

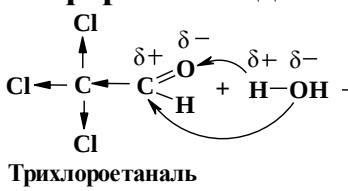

1 або 1a

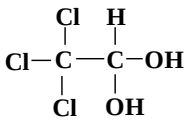
Група >C=O перебуває у стані $sp^2$-гібридизації. Молекула метаналю має плоску будову й є електронним аналогом етену, однак полярність карбонілу призводить до зсуву $\pi$-електронної густини у напрямку електронегативного Оксигену і до її нестачі на атомі С. У резонансній структурі (**1а**) виникає два центри – електрофільний на С і нуклеофільнй на О. Зниження електронної густини на α-С-атомі через поляризаційний ефект карбонілу створює умови послаблення зв'язків С–Н і здатність заміщення рухливих атомів Н, напр., галогенами.



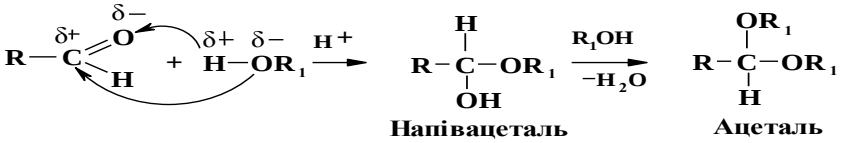
**1.6.2.3. Хімічні властивості. І. Реакції нуклеофільного приєднання** до карбонілу. **1а. Гідратація альдегідів –** приєднання води, але через слабкість води як нуклеофіла, ця реакція властива тільки найсильнішому за електрофільністю – метаналю або альдегідам з електроноакцепторними замісниками. Продукт реакції – нестійкий *гем*-діол – це звичайний стан водного розчину метаналю, 40 % розчин **формалін** – дезинфікуючий засіб.


Метанальгідрат

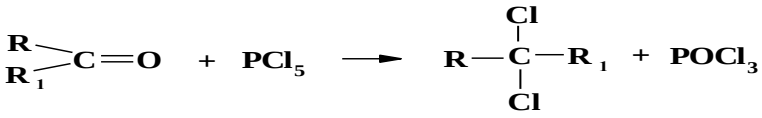

Трихлороетаналь


Хлоральгідрат

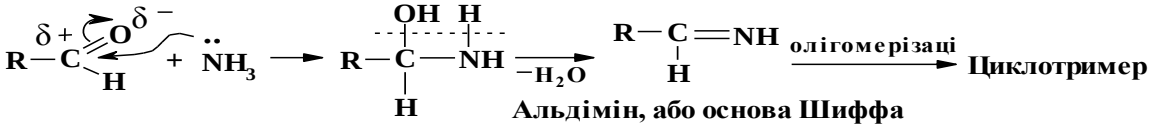
**1б. Приєднання спиртів**. Реакції приєднання сприяє кислотний каталіз: продукт реакції – напівацеталь – це сполука, в якій один атом С пов'язаний з гідроксильною та оксиалкільною групами. У надлишку спирту продуктом є **ацеталь,** це етер нестійких гемінальних діолів:



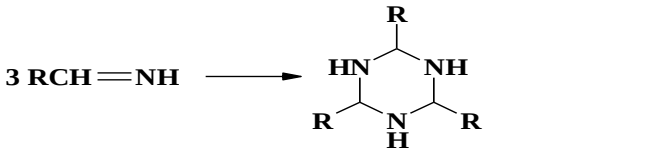

**1в. Галогенування**. Безпосередньо галогени не діють на >C=O, але галогеніди Фосфору і Сульфуру – сильні електрофіли, здатні атакувати нуклеофільний центр карбонілу, що сприяє активації електрофільного С і утворюються гемінальні дигалогеноалкани:



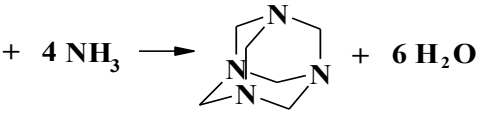
**2. Нуклеофільне приєднання-відщеплення. 2а. Реакція з $NH_3$.** Альдегіди реагують через утворення нестійких *гем*-аміноспиртів. Після відщеплення молекули $H_2O$ одержують **іміни,** що полімеризуються в цикл:



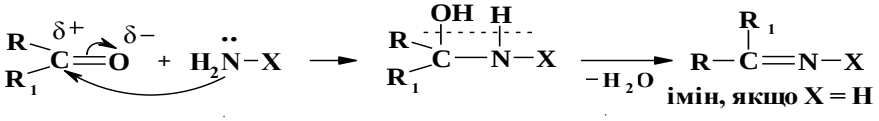

Циклоолігомеризація альдіміну з утворенням гетероциклів із загальною назвою – *альдегід-аміаки*, відповідає схемі:



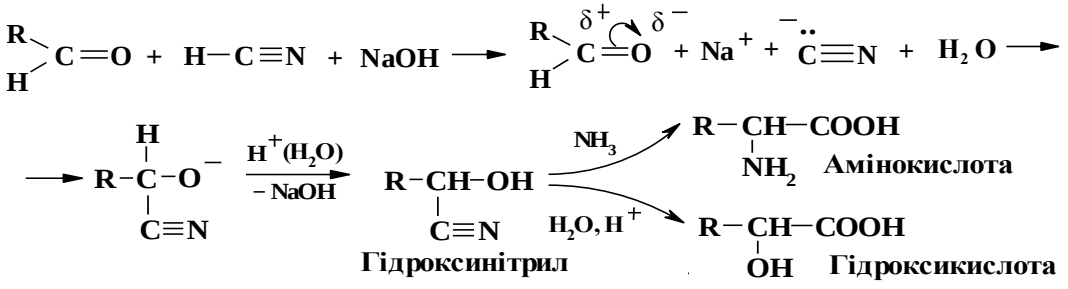

Незвичайною є поведінка метаналю в реакції з амоніаком з утворенням оригінальної тетрациклічної структури уротропіну (гексаметилентетраміну). Реакцію вперше здійснив О.М. Бутлеров (1861 р.) з полімеру метаналю, тому в органічній хімії вона відома як **реакція Бутлерова**:



**2б. Кетони** реагують з амінами за аналогією з альдегідами:

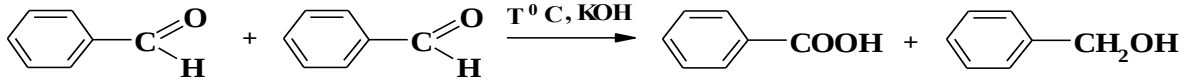


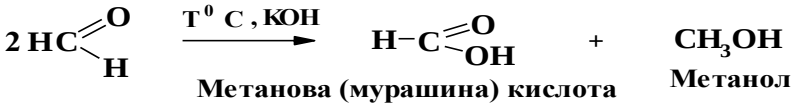

**3. Нуклеофільне приєднання С-нуклеофілів:** первинних або вторинних нітросполук, слабких кислот (карбонові або HCN, $C_2H_2$, нітрили).



**4. Реакції конденсації** – це велика група важливих реакцій альдегідів і кетонів з утворенням через нові С–С- або С=С- зв'язки головного продукту конденсації; процес супроводжується відщепленням побічного продукту, зазвичай води. Сутність будь-якої конденсації є підвищення рухливості атома Н на сусідньому з карбонілом атомі $^{\alpha}$С через участь в реакції каталізатора, що сприяє утворенню сильного нуклеофіла – карбаніона.

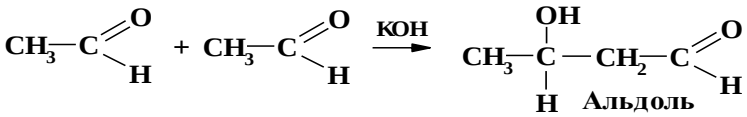
**а) реакція Канніццаро**, або окиснення-відновлення, що відноситься до типу диспропорціонування – випадку, коли елемент з проміжним ступенем окиснення в сполуці здатний і окиснюватися, і відновлюватися.



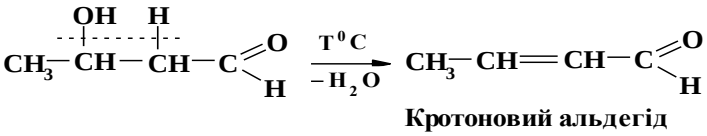




В реакції можуть брати участь молекули однакових або різних альдегідів.

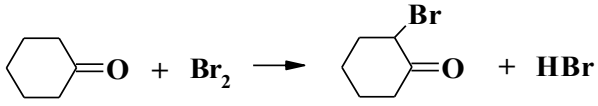
**б) Альдольна конденсація** – перетворення карбонільних сполук у присутності розчину лугу на альдоль. Альдоль – це біфункціональна сполука, що містить карбонільну та ОН-групу, тобто це одночасно альдегід і спирт – алкоголь, поєднання частин цих назв створює назву і сполуки, і конденсації. Для етаналю рівняння альдольної конденсації має вигляд:



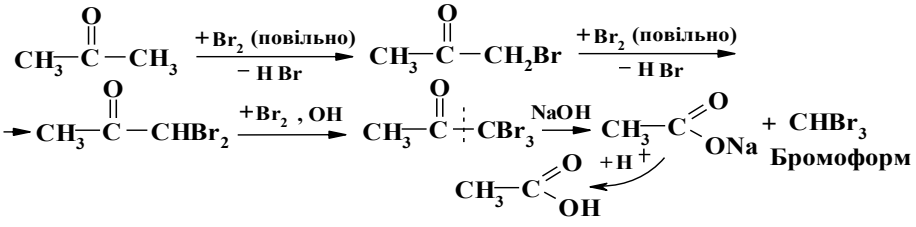

Нестійкість альдолей проявляється вже при нагріванні 3-гідроксибутаналю з утворенням бут-2-еналю – ненасиченого, за тривіальною назвою – кротонового альдегіду. За його назвою процес називають *кротоновою конденсацією*:



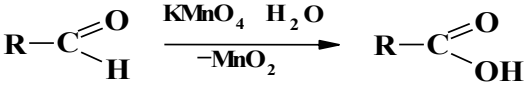

**5. Реакції електрофільного заміщення**. **5а. Галогенування** – заміщення Гідрогену $^{\alpha}$С-атома. Реакції сприяє кисле середовище.

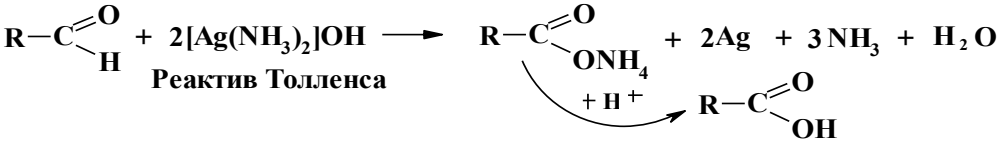



**5б. Галоформна реакція** – послідовне галогенування кетонів з кінцевим розривом С–С-зв'язку і утворенням в залежності від реагуючого **гало**гену **галоформу:** йодо**форм**у, бромо**форм**у, хлоро**форм**у, тому і назва.



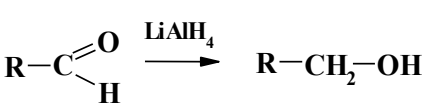
**6. Окиснення** альдегідів і кетонів іде вже на повітрі при каталітичній дії сонячного світла за радикальним механізмом. Діючі окисники: $KMnO_4$, реактив Толленса (якісна реакція на альдегіди – реакція срібного дзеркала), $H_2O_2$, $CrO_3$ у $H_2SO_4$, свіжоосаджений розчин $Cu(OH)_2$.

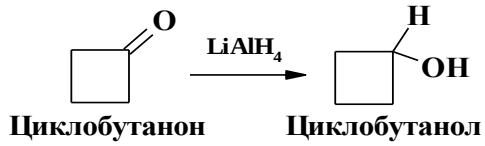




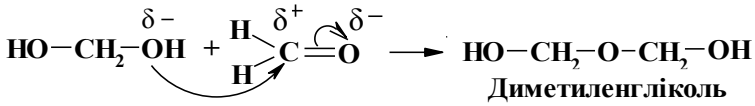

**Якісна реакція з $Cu(OH)_2$:** $R–CH=O + Cu(OH)_2 \rightarrow RCOOH + CuOH,$
блакитний жовтий
при нагріванні червоніє: $2CuOH \rightarrow Cu_2O\downarrow + H_2O.$

**7. Реакції відновлення** альдегідів і кетонів до спиртів можуть розглядатися як приєднання гідрид-аніонів за механізмом $A_N$.



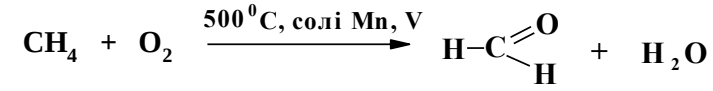



**8. Реакції полімеризації. Лінійна полімеризація** метаналю відбувається у водних розчинах ступеневе через стадію утворення метиленгліколю: $H_2C=O + H–OH \rightarrow HO–CH_2–OH,$
Метиленгліколь
який далі димеризується з молекулою метаналю:

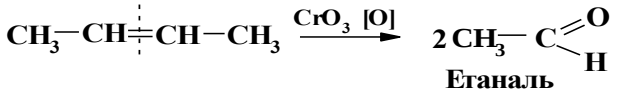



### 1.6.2.4. Методи одержання альдегідів і кетонів. 1. Окиснення

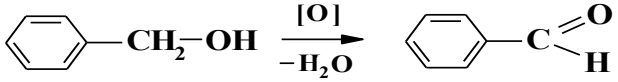
- **алканів –** промисловий метод каталітичного одержання, головним чином, метаналю з метану природного газу:



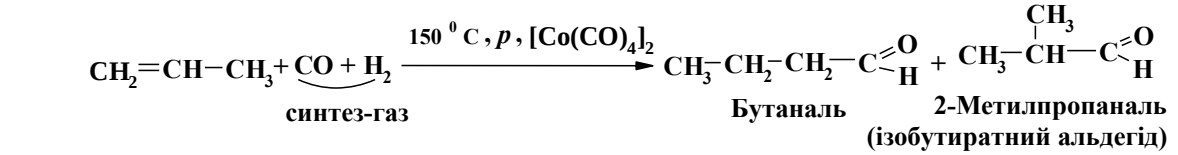
- **алкенів** під дією сильних окисників з розривом С=С-зв'язків:




- **спиртів, як аліфатичних, так і циклічних, і ароматичних** – метод каталітичного дегідрування,



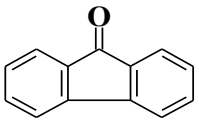
**2. Оксосинтез** – каталітична дія синтез-газу на алкени під тиском:



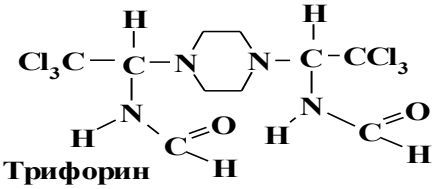

**3. Реакція Кучерова** – каталітична гідратація алкінів, див. 1.3.2.5.
**4. Реакція Фріделя-Крафтса** – ацилування аренів, див. 1.4.1.7.

### 1.6.2.5. Небезпека забруднення альдегідами і кетонами

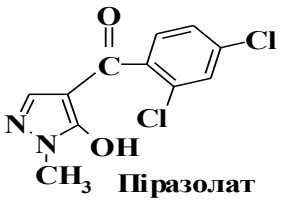
Будучи учасниками багатьох хіміко-технологічних промислових процесів (виробництво капрону, феноло-формальдегідних, найлону), синтезу *L*-лізину, одержання спиртів, карбонових кислот та їх похідних, піридинових основ, полімерів, антиоксидантів, застосування як розчинників нітратів і ацетатів целюлози (ацетон), пластифікаторів, а також у фармації (камфора, акролеїн), парфумерній та харчовій промисловості (пеларгоновий



**Флуорен-9-он**



**Трифорин**



**Піразолат**

альдегід, ванілін, ваніліль), альдегіди і кетони є найімовірнішими і вкрай небезпечними полютантами всіх компонентів біосфери. До найнебезпечніших належать канцерогенні поліароматичні кетони (флуорен-9-он), що утворюється при окисненні на повітрі флуорену з кам'яновугільної смоли. Він є компонентом фотохімічних смогів, міських пилу, повітря, аерозолів.

**Гідросфера та ґрунт**. Карбоніловмісні полютанти у вигляді пестицидів класу альдегідів (фунгіцид трифорин) або кетонів (гербіцид піразолат, флухлоридон – інгібітори біосинтезу каротиноїдів і хлорофілу) із забрудненого ґрунту разом з дощовими або стічними водами попадають у водойми. Вони, а також хлоральгідрат $CCl_3–CHO·H_2O$ і формалін є компонентами стічних вод, отруюють питну воду прісних водойм і становлять особливу небезпеку для гідробіонтів. Отруєні риби мають специфічний ріжучий запах і смак. Дія формаліну на риб проявляється у збудженні, бажанні вистрибнути з води, потемнінні шкіри, ослизлості зябер і луски. Хлоральгідрат, навпаки, викликає наркоз, апатію та в'ялість риб, має снотворний ефект. Для риб кетони є менш токсичними, ніж альдегіди.

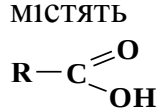
Найтоксичніший з альдегідів – метаналь (ембріотоксичність, тератогеність, мутагеність), $ПДК_П$ (мг/м$^3$) 0,035; ПДК (акролеїн) 0,2; ПДК (ацетон) 200; ПДК (етаналь) 5; циклогексанон (лакриматор), ПДК 10.

## Лекція 7. Карбонові кислоти і амінокислоти

1.7.1. Карбонові кислоти: функціональна група, класифікація, властивості.
1.7.2. Амінокислоти: будова, особливості, властивості.

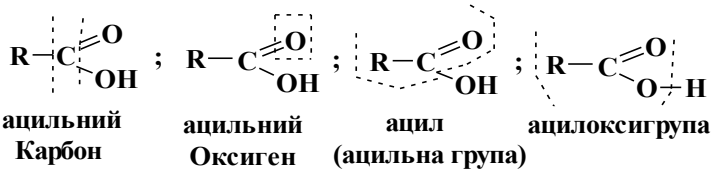
### 1.7.1. Карбонові кислоти

**1.7.1.1. Загальна характеристика**. **Карбоновими кислотами** називають органічні оксигеновмісні сполуки, похідні вуглеводнів, що містять *карбоксильну* групу **–COOH** і відповідають загальній формулі:



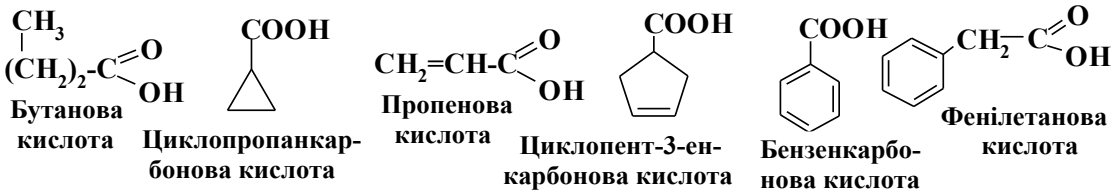
Для насичених кислот $R = C_nH_{2n+1}$, для циклічних і ненасичених $R = C_nH_{2n-1}$. Функціональна **карбоксил**ьна група сполучає в собі **карб**оніл >C=O і гідр**оксил** –OH, звідси й назва. Власні назви мають фрагменти карбонових кислот: C і O карбонілу карбоксильної групи називають ацильни-

ми, *від лат. acidus – кислий.* Угруповання R–C(=O)– **ацильна** група, або ацил; R–COO– **ацилоксигрупа**. Реакції введення в молекули органічних і неорганічних сполук угруповання R–C(=O)– називають **ацилуванням**.




**1.7.1.2**. **Класифікація карбонових кислот.** Карбонові кислоти в залежності від будови вуглеводневого залишку R класифікують як:

- насичені, в яких С–С-ланцюг містить тільки прості σ-зв'язки;
- циклічні, якщо R має замкнений ланцюг;
- ненасичені – з подвійними або потрійними зв'язками у С–С-ланцюзі;
- ароматичні, в яких карбоксильна група безпосередньо сполучається з фенільним ядром , або у вуглеводневому залишку міститься феніл;
- гетероциклічні, де R – гетероциклічний залишок.




Поліфункціональні карбонові кислоти, крім карбоксильної групи, додатково можуть містити:

•• аміногрупу $–NH_2$ тоді утворюються **амінокислоти**, напр., амінометанова кислота **$NH_2$–$CH_2$–COOH** (за тривіальною назвою – гліцин);

•• гідроксильну групу –ОН і називаються **гідроксикислотами**, напр., гідроксиетанова кислота, за тривіальною назвою гліколева **HO–$CH_2$COOH;**

•• карбоніл, або оксогрупу >С=О, це – **оксокислоти**, які поділяють на альдегідокислоти, напр., **H(O=)C–$CH_2$–COOH** – 3-оксопропанова, і кетокислоти, **$CH_3$–C(=O)–COOH** – 2-оксопропанова (піровиноградна);

•• галогени, їх класифікують як галогеновмісні кислоти, напр., трихлороетанова, або трихлороацетатна кислота **$Cl_3$C–COOH.**

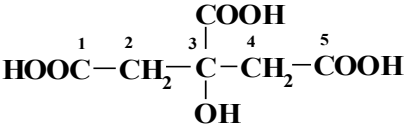
За **кількістю карбоксильних груп**, тобто за основністю:

••• монокарбонові, або одноосновні – це кислоти гомологічного ряду насичених кислот: метанова (мурашина) **HCOOH**; ненасичених – пропенова **$CH_2$=CH–COOH**, пропінова **HC≡CH–COOH;** аліциклічних: **$C_4H_7$COOH** – циклобутанкарбонова або ароматичних кислот, напр., бензенкарбонова (бензойна) кислота **$C_6H_5$COOH**, та їх ізомерні аналоги.

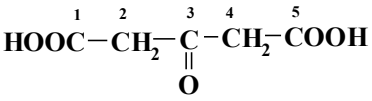
••• дикарбонові, або двохосновні – це кислоти з двома карбоксильними групами; їх поділяють на насичені, напр., **HOOC–COOH** – етандіова (щавлева), **HOOC–$CH_2$–COOH** – пропандіова (малонова) кислота, та ненаси-

чені: з подвійним зв'язком, напр., **HOOC–CH=CH–COOH** – *цис*-бутендіова (малеїнова) і з потрійним зв'язком: **HOOC–C≡C–COOH** – бутиндіова (*заст.* ацетилендикарбонова) та ін. кислоти; ароматичні: фталева.

••• поліосновні (із кількома карбоксильними групами) та багатофункціональні карбонові кислоти, або зі змішаними функціями, напр.:

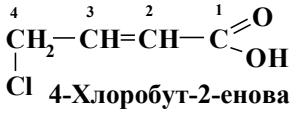


**3-Гідрокси-3-карбоксипентандіова кислота (лимонна, або цитринова)**

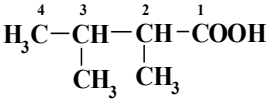


**3-Оксопентандіова кислота (ацетондикарбонова кислота, або 3-оксоглутарова кислота)**

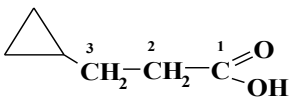
**1.7.1.3. Номенклатура.** Для насичених карбонових кислот дуже поширені тривіальні назви, але за номенклатурою IUPAC складання назв вельми спрощено: до основи найдовшого С–С-ланцюга, з урахуванням карбоксильної групи, яка визначає відлік, додають суфікс ***–ов*** (зі закінченням ***-а***) і слово ***кислота***.



**4-Хлоробут-2-енова кислота**

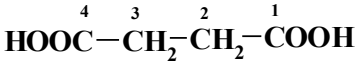


**2,3-Диметилбутанова кислота**



**3-Циклопропілпропанова кислота**

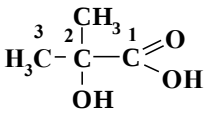
Для дикарбонових кислот використовують подвійний суфікс – **-діов**(а) + слово «кислота»:



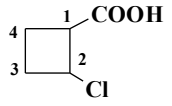
**Бутандіова кислота**

Похідні карбонових кислот – естери, відрізняють суфіксом *–оат*: **H–C(=O)OC$_2$H$_5$** – етилметаноат (етиловий естер метанової кислоти).

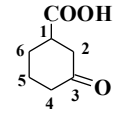
Карбоксильна група є найстаршою за всі ін. функціональні групи, тому ін. групи (–OH, >C=O) вказуються у префіксі, як замісники за абеткою. В аліциклічних кислотах нумерацію визначає той С циклу, що сполучений з карбоксильною функцією; до їх назв додається – **карбонова кислота.**



**2-Гідрокси-2-метилпропанова кислота**

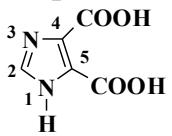


**2-Хлороциклобутан-карбонова кислота**

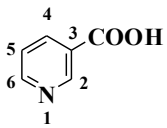


**3-Оксоциклогексан-карбонова кислота**

**Виняток:** при складенні назви *гетероциклічних кислот* нумерують гетероцикл, початок нумерації визначає гетероатом. У суфіксі додається словосполучення – карбонова кислота:

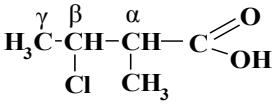


**Імідазол-4,5-дикарбонова кислота**

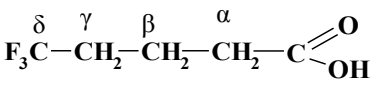


**Азин-3-карбонова кислота (піридин-3-карбонова кислота)**

Номенклатура IUPAC допускає для заміщених похідних кислот позначку ланцюга грецькими літерами (α, β, γ і т. д.), крім С карбоксилу:



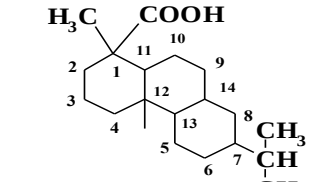
**α -Метил- β -хлоробутанова кислота**



**δ , δ , δ -Трифлуоропентанова кислота**

**1.7.1.4. Знаходження в природі.** Органічні кислоти широко поширені в природі. Плоди і сік цитрусів, яблук, а також горобина, барбарис, махорка, ін. збагачені на лимонну й яблучну кислоти. Сорбінову кислоту також виділено із соку горобини, нікотинову – з листя рослин тютюну.

Живиця, каніфоль, талове масло хвойних порід дерев містять т. зв. *смоляні* кислоти з будовою трициклогексанової конденсованої системи, іноді з різним положенням одного або двох подвійних зв'язків в різних циклах, загальної формули $C_{19}H_{29}COOH$.



**Смоляні кислоти**

Ацетатна кислота у вільному стані міститься у багатьох рослинах. Ацетатна і пропіонова кислоти утворюються в природі при бродінні вуглеводів під дією «оцтового грибка» та кількох ін. видів бактерій, *відп*. Масляну кислоту виявлено у нафті та вершковому маслі (до 4 %). Ізомасляна кислота міститься у нафті та коренях арніки. Валеріанова кислота є одним з продуктів перегонки деревини і кам'яного вугілля, а її ізомер – $(CH_3)_2CHCH_2COOH$, міститься у корені валеріани лікарської, чайному листі, у цитрусових. Капронова – є компонентом гліцеридів молочних жирів, кокосової та пальмоядрової олії. Вищі жирні кислоти є компонентами гліцероліпідів, напр., *цис*-, *цис*-ізомер лінолевої кислоти та ліноленова кислота містяться у соняшниковій, соєвій, маковій, лляній, конопляній оліях. Тетролову кислоту $CH_3–C{\equiv}C–COOH$ знайдено в оліях мигдалю і оливок.

*Природні воски* – жироподібні речовини тваринного або рослинного походження, за хімічним складом – це естери вищих карбонових кислот і вищих спиртів. *Природна смола* тваринного походження – *шелак*, що виробляється комахами – лаковими червцями, є сумішшю поліоксикислот.

Серед *дикарбонових кислот* – щавлева і бурштинова утворюються при бродінні вуглеводів за дією грибків, мають рослинне походження; бурштинову містить буре вугілля, природні смоли, бурштин (звідси й назва).

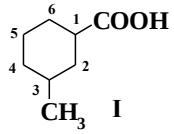
Встановлено цікаві відомості про геометричні ізомери ненасичених дикарбонових кислот – малеїнову і фумарову кислоти. Малеїнову кислоту не знайдено в природі, але фумарова – міститься у грибах, рослинах, лишайниках. Її невеликий вміст встановлено у всіх клітинах організмів як проміжного продукту окиснення вуглеводів (цикл Кребса) і кінцевого – на І етапі синтезу сечовини – процесі детоксикації в організмі амоніаку.

Деякі кислоти в організмах рослин і тварин несуть захисну функцію, напр., метанова (мурашина) кислота у мурашок, антоплеурин – амінопохідне 2,3-дигідроксибутанової кислоти, у морських актиній.

Різні групи природних біологічно активних речовин за будовою є кислотами: **вітаміни** (C, $B_9$, F, H, N), біорегулятори і фактори росту, стимулятори нервової системи, блокатори *м*-холінорецепторів, антибіотики.

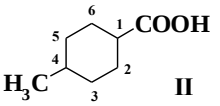
**1.7.1.5. Ізомерія органічних кислот** лінійної будови проявляється як структурна ізомерія вуглеводневого ланцюга, напр., бутанова і метилпро-

панова. У циклічних (I і II) і ароматичних кислот (III і IV) ізомерні форми виникають через різне положення замісників.



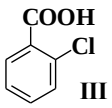
I

**3-Метилциклогексан-карбонова кислота**



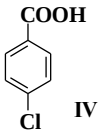
II

**4-Метилциклогексан-карбонова кислота**



III

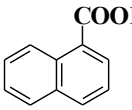
***орто*-Хлоробензен-карбонова кислота**



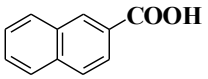
IV

***пара*-Хлоробензен-карбонова кислота**

Нафталенові монокислоти також ізомерні через розташування карбоксильної групи:

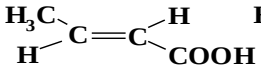



**α -Нафталенкарбонова кислота ( α -нафтойна)**

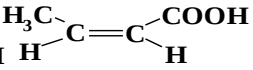



**β -Нафталенкарбонова кислота (β -нафтойна)**

У ненасичених кислот, крім вищенаведених видів ізомерії, виникає ізомерія положення подвійного зв'язку, напр., бут-2-енова і бут-3-енова кислоти. Їх ізомерію також доповнює *цис*-, *транс*-ізомерія щодо розташування груп навколо площини подвійного зв'язку.



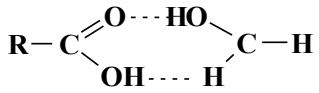

***транс*-Бут-2-енова кислота**




***цис*-Бут-2-енова кислота**

**1.7.1.6. Фізичні властивості карбонових кислот**

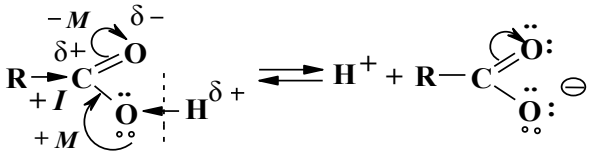
Агрегатний стан насичених карбонових кислот $C_1$–$C_{10}$ – рідкий, їхні т. кип. є високими, починаючи з першого члена гомологічного ряду і вищі, ніж у спиртів. Це пояснюється утворенням міцніших (через значно більшу полярність карбонових кислот), в порівнянні із спиртами, міжмолекулярних водневих зв'язків, що приводить до створення лінійних полімерних ланцюгів. Карбонові кислоти здатні утворювати стійкі димери циклічної будови через водневі зв'язки і переважно знаходяться саме у цьому стані. Зміна агрегатного стану на твердий спостерігається у насичених карбонових кислот вже з 11-ого гомолога.




**Димер циклічної будови**

Розчинність насичених кислот **у воді** зменшується з 5-го члена ряду (валеріанової кислоти), у ненасичених – обмежується вже у кротонової кислоти; ароматичні, вищі насичені і вищі ненасичені – дуже погано розчиняються у воді. Для рідких кислот є характерними специфічні запахи: ізомасляна кислота має запах згірклої олії (тому й назва). Різкий запах відрізняє акрилову, мурашину, ацетатну кислоти. Специфічні запахи застарілого і козячого жиру мають, відповідно, масляна і капронова кислоти.

**1.7.1.7. Хімічні властивості. Своєрідність карбоксильної групи**, її біфункціональність приводять до ефекту впливу C=O і OH груп одна на одну, що і відрізняє властивості кислот від ін. карбонільних сполук. Карбоніл COOH-групи має *–I* та *–M*-ефекти, гідроксил має *+M*-ефект, тому *p*-електрони атома O OH-групи зміщуються у бік карбонілу, що надає полярній OH-групі ефект *p*-π-спряження і сприяє звільненню протона з



проявом типових властивостей кислот – дисоціацією у водних розчинах; карбонові кислоти – слабкі електроліти.

Існує чотири основні центри хімічної здатності карбонових кислот:
1) –O–H-зв'язок і реакції заміщення H внаслідок дисоціації кислоти;
2) $>C^{\oplus}=O$-зв'язок і можливість нуклеофільного ($S_N$) заміщення за атомом C;
3) C–OH-зв'язок, його розрив в результаті $S_N$ за ацилом (*Nu* – нуклеофіл);
4) йонізація CH-зв'язків $^{\alpha}$C-атома через *–I*-ефект карбоксилу;
5) радикальне заміщення H у $^{\alpha}$C-атома.

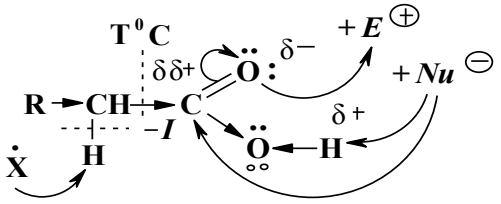


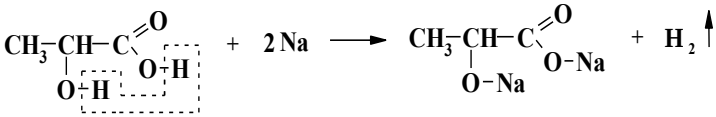
Схема 1.7.1. Напрямки дії електрофілів, нуклеофілів і радикалів на карбонові к-ти

Крім того, карбонові кислоти здатні при розриві $^{\alpha}$C–C-зв'язку відщеплювати $CO_2$ і за певних умов відновлюватися і окиснюватися.

**I. Реакції з розщепленням O–H-зв'язку.** Заміщення протона в карбонових кислотах відбувається при дії лужних, лужноземельних металів, їх оксидів, амідів, гідридів, $NH_3$, реактивів Гриньяра і лугів з утворенням солей. Реакція з лугами є типовою реакцією кислот з виявленням кислотних властивостей, які у них сильніші, ніж у спиртів, оскільки луги не здатні викликати йонізацію спиртів.

**Ненасичені кислоти сильніші** в порівнянні з насиченими, що пояснюється сильним негативним *–I* ефектом π-зв'язків, що посилює електрофільність ацильного C і сприяє дисоціації $H^+$. Бензойна кислота поступається за кислотністю тільки пропіновій і мурашиній, що пояснюється більшою електронегативністю *sp*-гібридного стану C пропінової кислоти.

Взаємодія з металевим натрієм, його гідридом або амідом у гідроксикислот відбувається за двома OH-групами:

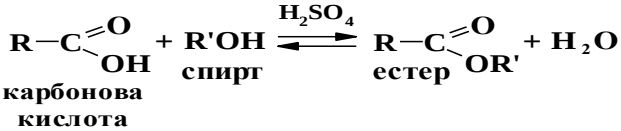



Солі карбонових кислот гідролізуються у водних розчинах з лужною реакцією, pH > 7:

$$\text{R-COONa} + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{RCOOH} + \text{NaOH}$$
$$\text{R-COO}^- + \text{Na}^+ + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{R-COOH} + \text{Na}^+ + \text{OH}^-$$
$$\text{R-COO}^- + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{RCOOH} + \text{OH}^-$$

**2. Реакції з розщепленням C–OH-зв'язку** доведено методом мічених атомів.

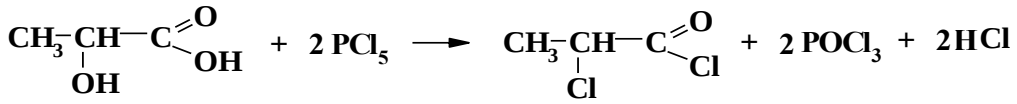
**2а. Реакція естерифікації.** Загальне рівняння реакції дією $H_2SO_{4\ конц}$ має вигляд:



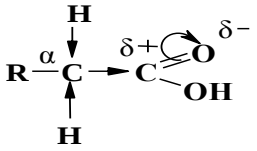
**2б. Реакція з неорганічними галогенідами** $SOCl_2$, $PCl_3$, $PBr_3$ і $PCl_5$:

Продуктами реакції є високореакційні галогеноангідриди.

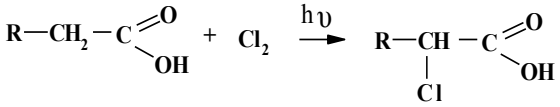
Дикарбонові та гідроксикислоти реагують за двома ОН-групами:



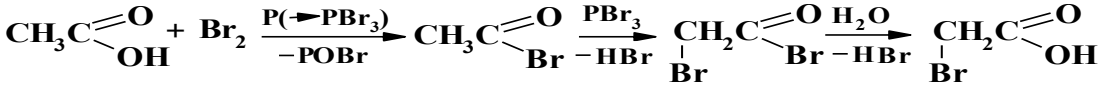
**3. Реакції з розщепленням $^{\alpha}$C–H-зв'язку**. Підвищена рухливість атома Н біля $^{\alpha}$С-атома пояснюється *–I*-ефектом карбонілу і необхідністю сусіднього найближчого до ацильного Карбону, а саме, $^{\alpha}$С-атома компенсувати відтік електронної густини від себе за рахунок її зсуву від атомів Гідрогену. Цей ефект називається **СН-кислотністю.**



За умов освітлення реакція з галогенами проходить за типом радикального заміщення $S_R$ і добре ілюструє СН-кислотність:

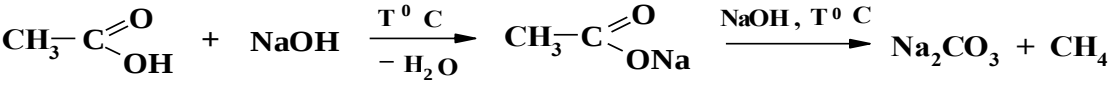


До цього типу відноситься іменна реакція Гелля-Фольгарда-Зелінського – галогенування кислот у присутності червоного фосфору:



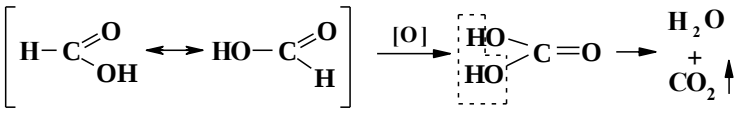
**4. Реакція α-гідроксикислот з галогеноводневими кислотами**. На відміну від карбонових кислот йде розрив $^{\alpha}$С–ОН-зв'язку:

**5. Реакції з розщепленням С–С-зв'язку. Декарбоксилювання кислот** – реакція відщеплення молекули карбон(IV) оксиду. Нижчі карбонові кислоти дуже стійкі до нагрівання, тому їх декарбоксилювання полегшується у вигляді солей. Відщеплення $CO_2$ від кислот здійснюється за **реакцією Дюма** сплавленням з твердим NaOH через стадію утворення солі:



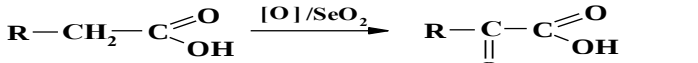
**6. Реакції окиснення та відновлення** – обидва процеси монокарбонових насичених ациклічних кислот ідуть дуже важко, єдина мурашина кислота через її двоїсту природу, що робить її й альдегідом теж, має властивості відновника і легко окиснюється різними окисниками. Дія аміачного розчину $Ag_2O$ на мурашину кислоту приводить до відомої реакції «срібного дзеркала», саме через її двоїсту природу.

Дією кисню вона окиснюється до карбонатної кислоти, яка є нестійкою і розкладається:



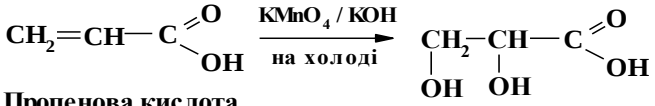

Мурашина кислота — Карбонатна кислота

Інші насичені кислоти окиснюються до кетокислот:



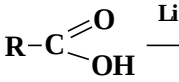

кетокислота

Ненасичені кислоти окиснюються набагато легше, ніж насичені: на холоді окиснення під дією $KMnO_4$ відбувається за типом 1,2-приєднання.



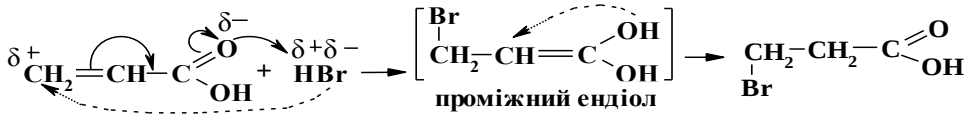

Пропенова кислота (акрилова кислота) — 2,3-Дигідроксипропанова кислота

**Відновлення** насичених і ненасичених карбонових кислот йде до первинних спиртів при використанні сильніших відновників $LiAlH_4$, HI:




$$R–CH_2COOH + 6HI \rightarrow R–CH_2–CH_3 + 2H_2O + 3I_2$$

**7.** Крім усіх типових реакцій, властивих карбоновим кислотам, ненасичені кислоти вступають до **реакції приєднання** за π-зв'язком.




Пропенова кислота (акрилова) — 3-Бромопропанова кислота

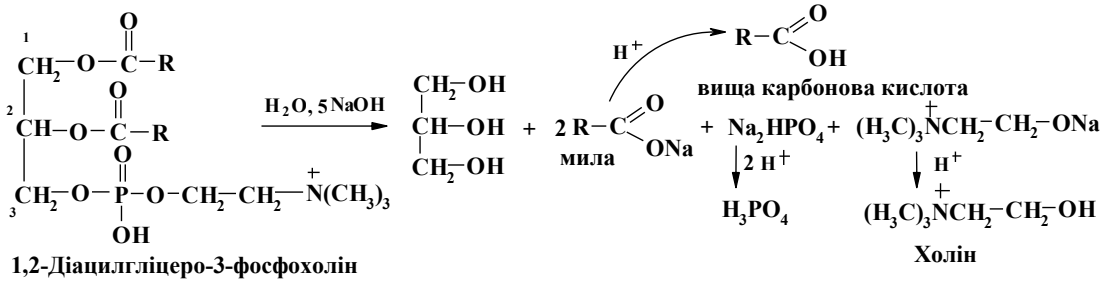
Окремий випадок реакції приєднання – **полімеризація** ненасичених кислот і деяких їх похідних (естерів, амідів). Полімеризацією акрилової кислоти, її метилового естеру одержують поліакрилат і органічне скло.

Поліакрилова кислота

**1.7.1.8. Методи одержання. 1. Гідроліз похідних карбонових кислот: а) естерів** в умовах нагрівання і переважно лужного гідролізу:

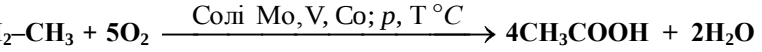
$$RCOOR' + H_2O \rightleftharpoons R–COOH + R'OH, \text{ де } R \text{ і } R' = Alk;$$

**б) лужний гідроліз жирів:**




1,2-Діацилгліцеро-3-фосфохолін

**2. Окиснення вуглеводнів, спиртів, альдегідів, кетонів, аренів: а) промислове каталітичне окиснення алканів** молекулярним киснем

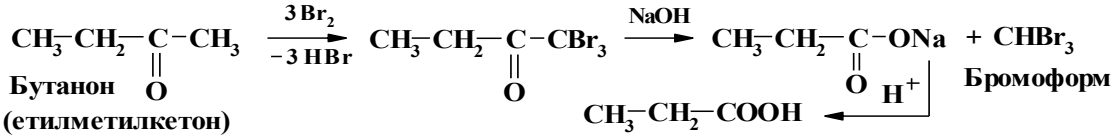



$$2CH_3–CH_2–CH_2–CH_3 + 5O_2 \xrightarrow{\text{Солі Mo, V, Co; } p, T\,^\circ C} 4CH_3COOH + 2H_2O$$

**б) перманганатне окиснення спиртів** у кислому середовищі:

$$CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–OH \xrightarrow{KMnO_4,\ H^+,\ 25\,^\circ C} CH_3(CH_2)_2COOH$$

**в) окиснення метилкетонів** галогенами (галоформна реакція):




**3. Карбонілювання, або оксосинтез** з CO і $H_2$ за різних умов:

$$4CO + 6H_2 \xrightarrow{Co} CH_3–(CH_2)_2–COOH + 2H_2O.$$

**4. Дегідратація гліколей** при окисненні при *віцинальному* розташуванні ОН-груп з утворенням насичених дикарбонових кислот:

$$HO–CH_2–CH_2–OH \xrightarrow{[O]} HOOC–COOH$$

Етиленгліколь — Етандіова кислота

### 1.7.1.9. Екологічна небезпека карбонових кислот для довкілля

Саме через промислову складову багатьох напрямків, карбонові кислоти попадають до біосфери. Оскільки викиди їх до ґрунтів є обмеженими, а через високі т. кип. проникнення до атмосферного повітря є малоймовірним, то значною мірою від токсичної дії кислот страждає гідросфера, якість поверхневих вод та її мешканці – гідробіонти. Стічні води, забруднені детергентами, кислотами та їхніми похідними, потрапляють до природних водойм і, з одного боку, самі чинять негативну дію, а з ін. боку, знижуючи pH води, переводять до розчиненого стану важкі метали, утворюють комплекси з канцерогенними сполуками, що ще більше погіршує стан водойм і відбивається на акумулюючій здатності гідробіонтів.

Також слід враховувати, що органічні кислоти виникають у прісних і морських водах внаслідок внутрішніх гідрохімічних процесів, які пов'язані з життєдіяльністю водоростей, планктону, ціанобактерій, мікроорганізмів різних родин, риб і тварин. Природне утворення карбонових кислот виникає в результаті • фізіологічних процесів живих рослинних і тваринних клітин і виділень організмів; • відмирання гідробіонтів; • біохімічних взаємодій організмів різних царств, напр., коралових поліпів і динофлагелатів, водоростей і бактерій, вищих рослин і бульбочкових бактерій або актиноміцетів і грибів; • процесів катаболізму – ферментативного розкладання природних полімерів – білків, полісахаридів або складних ліпідів. Таким чином, одним з поширених компонентів природних вод серед органічних речовин є саме органічні карбонові та гумусові кислоти.

Лактони нижчих гідроксикарбонових кислот небезпечні для довкілля через сильні лакриматорні властивості.

Мурашина кислота у природних водах має як природне, так й антропогенне джерело (викиди виробництв метаналю та феноло-формальдегідних пластмас). Самоочищення водойм здійснюється через біохімічну трансформацію. $ГДК_В$ 3,5 мг/дм$^3$. У незабруднених водоймах її вміст становить

0–830 мкг/дм$^3$, у ґрунтових водах – 235 мкг/дм$^3$. Сезонні зміни забруднення пов'язані з інтенсивністю її біорозкладення.

Пропанова кислота погіршує такі органолептичні властивості води, як смак і запах, впливає на кисневий режим, зменшує БПК через процеси біохімічного окиснення. Її джерелом є скидні води хімічних заводів, а також природний процес анаеробного пропіоновокислого бродіння під дією пропіонових бактерій кількох родів, продуктом якого є відповідна кислота. Субстратами для такого роду перетворень є лактати і моносахариди (глюкоза). ГДК$_В$ 0,005 мг/дм$^3$. Молочна кислота в природі утворюється з глюкози в результаті молочнокислого бродіння під дією молочнокислих бактерій. У воді молочна кислота знаходиться як у молекулярному, так і в йонному стані ($pK_a$ = 3,5). Її вміст у водах від 0,1 до 0,4 мкг-екв/дм$^3$. ГДК$_В$ 0,9 мг/дм$^3$ коливається в залежності від пори року, що пояснюється інтенсивністю біохімічних процесів перетворення та розкладання органіки у воді. Кротонова кислота у вигляді похідних використовується як фунгіцид, інсектицид і акарицид (каратан) і забруднює ґрунт і водойми.

Бутанова (масляна) кислота теж є кінцевим продуктом природного бродіння, це т. зв. маслянокисле бродіння – анаеробний процес перетворення цукристих речовин під дією бактерій роду *Clostridium*. Лімітуюча ознака шкідливості – загальносанітарна, ГДК$_В$ 0,7 мг/дм$^3$.

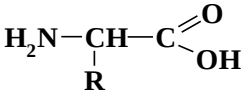
Бензойна кислота не відноситься до токсичних сполук, однак у поверхневих водах визначається концентрацією у скидах і швидкістю біохімічного розкладання; до негативних наслідків її потрапляння до водойм належать зміна кисневого режиму і зменшення pH води; ГДК$_В$ 0,6 мг/дм$^3$.

У водах планети значна частина органічної речовини міститься у вигляді гумусових кислот – стабільної біохімічної субстанції, продукту гуміфікації, що містить групу речовин, які утворюються в ґрунті з відмерлих рослинних і тваринних решток, являють собою гетерогенні ВМС.

### 1.7.2. Амінокислоти: будова, особливості, властивості

Цей тип органічних кислот розглядається окремо через дуже велику важливість цього різновиду карбонових кислот, їх широкого поширення в природі, значущості як складових найважливіших природних полімерів – пептидів і білків різного призначення, їх ролі в життєдіяльності організмів.

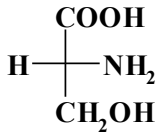
**1.7.2.1. Будова амінокислот.** Амінокислоти належать до багатофункціональних сполук, що містять протилежні за кислотно-основними властивостями групи: –COOH (кислотну) і –$NH_2$ (основну). Якщо R ≠ H, тоді атом C є хіральним і виникає можливість оптичної ізомерії. Отже, всі амінокислоти, крім гліцину, існують у вигляді двох енантіомерів – оптичних *D,L*-ізомерів.



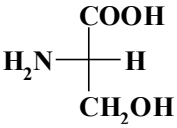
**Загальна формула амінокислот**

Встановлено, що природні амінокислоти – це α-амінокислоти, за ви-

нятком β-аланіну – продукту розпаду піримідинових нуклеотидів. Більш того, як будівельний матеріал білків вони належать до (*L*-) лівообертальних і мають *S*-конфігурацію.



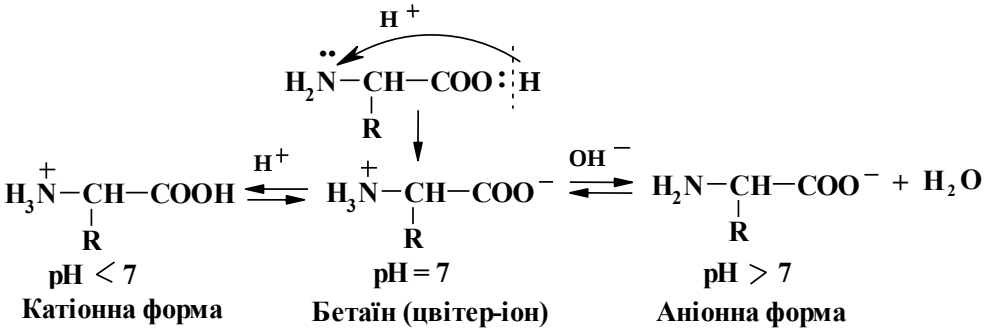
***D*-(*R*)- α -Серин**



***L*-(*S*)- α -Серин**
**(природна конфігурація)**

*D*-Антиподи виявлено лише у складі деяких бактерій і антибіотиків. *D, L*-Конфігурація амінокислот визначається за верхнім хіральним атомом С.

Незважаючи на наявність –COOH і $NH_2$-груп, в ІЧ-спектрах відсутні характеристичні максимуми коливань, що властиві карбонільним сполукам й амінам. Цей факт, а також високі т. топ. є показниками йонної природи амінокислот. Дійсно, структура внутрішньої солі належить амінокислотам у твердому агрегатному стан. Здатність дисоціювати за карбоксильною групою у водних розчинах й одночасно приєднувати протон аміногрупою свідчить про амфотерність та існування амінокислот у вигляді **бетаїнів – біполярних йонів**, або **цвітер-іонів**. Змішаність зарядів не дозволяє цвітер-іонам у водному розчині переміщуватися в електричному полі. Зміна pH середовища змінює форму існування амінокислот: при pH > 7 цвітер-іон існує в аніонній формі $NH_2–CH_2–COO^-$; у кислому середовищі, pH < 7, переходить у катіонну форму $\overset{+}{N}H_3–CH_2–COOH$:




### 1.7.2.2. Класифікація амінокислот

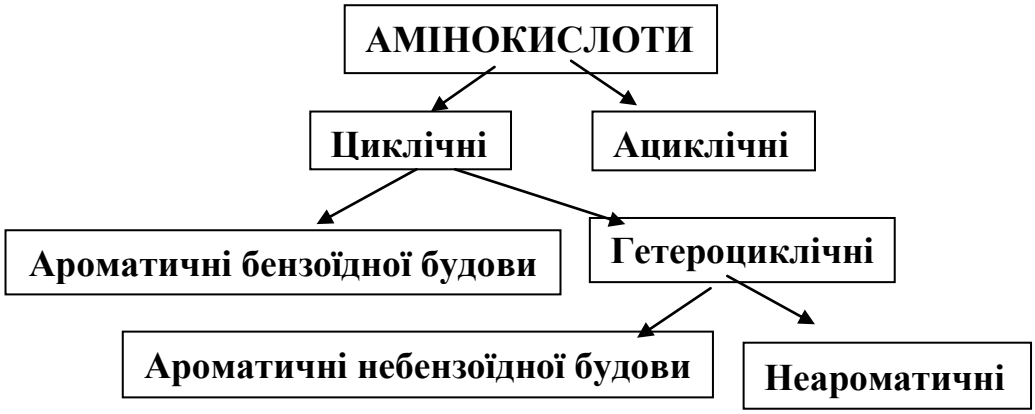



Схема 1.7.2. Класифікація амінокислот за будовою С–С-ланцюга

В залежності від присутності в природних джерелах або синтетичного одержання, амінокислоти поділяють на **природні**, виділені з рослинних або тваринних організмів, та **штучні**, синтезовані в

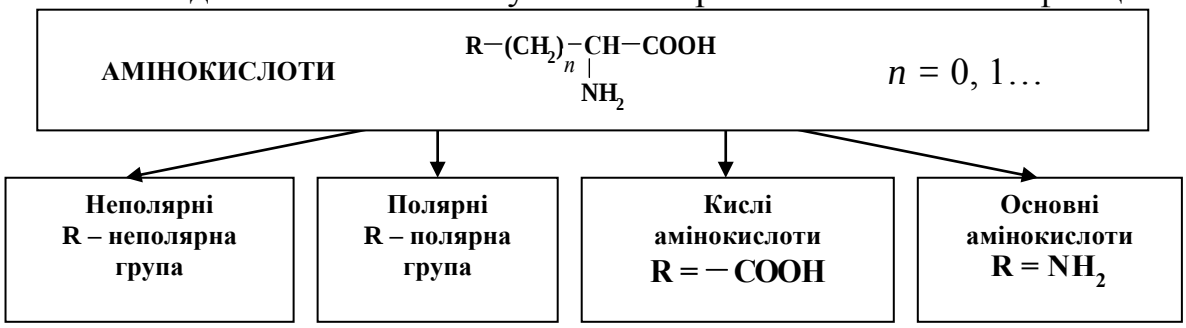
лабораторних умовах. Зараз синтетичні методи розроблено для всіх природних амінокислот. Відомо понад 150 амінокислот різної природи.

Існують різноманітні способи класифікації амінокислот:

• за будовою С–С-ланцюга. Замкненість або відкритість С–С-ланцюга амінокислот поділяє їх на циклічні і ациклічні, див. схему 1.7.2.

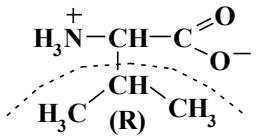
Циклічні амінокислоти, в свою чергу, поділяють на *ароматичні бензоїдної будови*, до яких належать фенілаланін, тирозин, та *гетероциклічні – неароматичні* (пролін) і *ароматичні небензоїдної будови*, це триптофан і гістидин. Більшість природних амінокислот є *ациклічними*: гліцин, аланін, серин, цистеїн, треонін і т. ін.

•• За полярною природою або кислотно-основним характером бічного замісника R для амінокислот існує найпоширеніша хімічна класифікація:



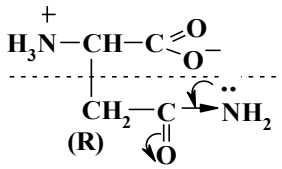

1.7.3. Класифікація амінокислот за кислотно-основними властивостями

Амінокислоти з **неполярним** бічним радикалом: гліцин, аланін, фенілаланін, ізолейцин, лейцин, метіонін, валін, триптофан, пролін. Амінокислоти нейтральної природи з бічним **полярним** R – це аспарагін, серин, цистеїн, треонін, тирозин, глутамін.

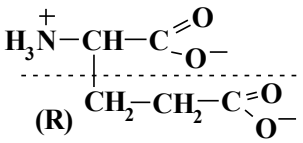


**неполярна бічна група (R)**
**Валін**

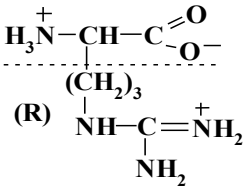
До **кислих** амінокислот відносять ті, що є аміно**ди**карбоновими кислотами, в них число кислотних груп перебільшує число основних: аспарагінова та глутамінова кислоти, при pH 7,0 їх карбоксильні групи депротоновані і мають негативний заряд. Тип **основних** кислот визначають ті, в яких кількість аміногруп (основного характеру) більше, ніж карбоксильних: аргінін, гістидин, лізин, бічні ланцюги яких заряджені позитивно через протонування аміногруп при pH 7,0.



**полярна нейтральна бічна група (R)**
**Аспарагін**



**кислотна бічна група (R)**
**Глутамінова кислота**



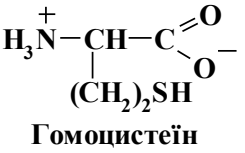
**основна бічна група (R)**
**Аргінін**

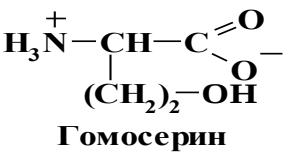
••• За кількістю карбоксильних або аміногруп розподіл ациклічних амінокислот відбувається за 4-а типами: 1) моноаміномонокарбонові, що містять одну аміно- і одну карбоксильну групи (аланін, цистеїн, серин, треонін, метіонін, валін, лейцин, ізолейцин); 2) діаміномонокарбонові, які

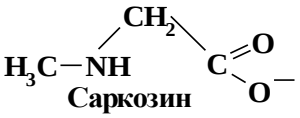
мають дві аміно- і одну карбоксильну групи (аргінін, лізин); 3) моноамінодикарбонові кислоти, в яких присутні 1 аміно- і 2 карбоксильні групи (аспарагінова, глутамінова); 4) діамінодикарбонові кислоти містять по дві функціональні групи кислого і основного характеру (цистин).

•••• За біофункціональністю кислоти поділяють на **незамінні** (10 амінокислот), які не синтезуються в організмах і обов'язково повинні доставлятися в організм з їжею (у табл. 1.7.1 їх помічено літерою **н**.), і **замінні –** ті, що організм синтезує сам (у табл. 1.7.1 їх помічено літерою **з.**).

••••• Амінокислоти, що беруть участь у побудові пептидів і білків, належать до **протеїногенних** (*від гр. prōtos – перший + гр. genos – походження*), на відміну від **непротеїногенних,** що не входять до складу природних сполук білкової природи (можуть бути продуктами метаболізму (гомоцистеїн) або проміжними деріватами). Протеїногенні включають всі 20 амінокислот, що виділені з білків тваринних і рослинних організмів.


Гомоцистеїн


Гомосерин


Саркозин

4-Гідроксипролін

**1.7.2.3. Знаходження в природі.** Значення амінокислот не обмежується тільки побудовою пептидів, ферментів білкової природи і білків. Вони є попередниками медіаторів нервової системи, регуляторами синтезу білків, учасниками процесів детоксикації, напр., амоніаку $NH_3$ в організмах у циклі сечовини (аспарагінова кислота і аргінін). До того ж амінокислоти є у числі продуктів виділення білкового азоту (орнітин) разом із сечовиною. Деякі похідні амінокислот є найважливішими гормонами.

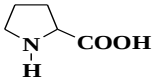
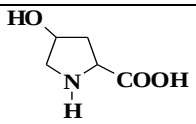
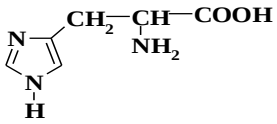
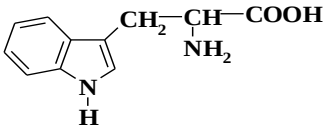
**1.7.2.4. Фізичні властивості.** Всі амінокислоти є кристалічними безбарвними речовинами, добре розчиняються у воді, за винятком тіоамінокислот; розчинність в органічних розчинниках є гіршою. Це високотопкі й оптично активні сполуки (крім гліцину). Суміш *D*- і *L*-ізомерів складає рацемат. За смаком *D*-ізомери солодкі, а природні *L*-амінокислоти – гіркі. При плавленні більшість амінокислот розкладається. Деякі інші характеристики амінокислот *див.* у табл. 1.7.1.

Бетаїнова будова амінокислот (стан нульового заряду) пояснює нездатність їх переміщення в електричному полі. Зміна pH середовища з утворенням катіонної або аніонної форм робить можливим рух катіонів і аніонів до електродів; при цьому можна вимірювати електропровідність їхніх розчину. Мінімальна електропровідність спостерігається при такому pH, який відповідає максимальній концентрації цвітер-іона – стану молекули з нульовим зарядом і рівноважними концентраціями заряджених форм, т. зв. ізоелектричній точці, позначка p*I*, або $pH_i$. Особливістю амінокислот при p*I* є зниження їх розчинності через утрудненість сольватації біполярного йона, що пояснює біполярний просторовий ефект.

**Таблиця 1.7.1 – Номенклатура і фізичні властивості природних *L*-амінокислот**

| Тривіальна назва / умовна позначка (назва за IUPAC) | Хімічна формула | Т. топ., °С | p*I* (p$H_i$) |
|---|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| **Моноаміномонокарбонові кислоти** | | | |
| з. **Гліцин / Gly** (аміноетанова кислота) | $NH_2–CH_2COOH$ | 232-236 | 5,97 |
| з. **Аланін / Ala** (2-амінопропанова кислота) | $CH_3CH(NH_2)COOH$ | 315-316 | 6,0 |
| ***Аміномасляна Abu** (2-амінобутанова) | $CH_3CH_2CH(NH_2)COOH$ | 305 | 5,98 |
| ***γ-Аміномасляна** (4-амінобутанова) | $(NH_2)CH_2CH_2CH_2COOH$ | 203 | 7,30 |
| н. **Валін / Val** (2-аміно-3-метилбутанова) | $(CH_3)_2CHCH(NH_2)COOH$ | 315 | 5,96 |
| н. **Лейцин / Leu** (2-аміно-4-метилпентанова) | $(CH_3)_2CHCH_2CH(NH_2)COOH$ | 293-295 | 5,98 |
| н. **Ізолейцин / Ile** (2-аміно-3-метилпентанова) | $CH_3CH_2CH(CH_3)CH(NH_2)COOH$ | *трео*-283 | 5,94 |
| н. **Фенілаланін / Phe** (2-аміно-3-фенілпропанова) | $C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$ | 284 | 5,48 |
| **Моноамінодикарбонові кислоти** | | | |
| з. **Аспарагінова /Asp** (2-амінобутандіова кислота) | $HOOC\text{-}CH_2CH(NH_2)\text{-}COOH$ | 270 | 2,77 |
| з. **Глутамінова / Glu** (2-амінопентандіова) | $HOOC\text{-}(CH_2)_2CH(NH_2)\text{-}COOH$ | 247-249 | 3,22 |
| з. **Аспарагін/Asn** (моноамід 2-амінобутандіової кислоти) | $H_2N\text{-}C(=O)CH_2CH(NH_2)\text{-}COOH$ | 233 | 5,41 |
| з. **Глутамін/Gln** (моноамід 2-амінопентандіової кислоти) | $H_2N\text{-}C(=O)(CH_2)_2CH(NH_2)\text{-}COOH$ | 184 | 5,65 |
| **Діаміномонокарбонові кислоти** | | | |
| ***Орнітин / Orn** (2,5-діамінопентанова к-та) | $H_2N\text{-}(CH_2)_3CH(NH_2)\text{-}COOH$ | 202 | 9,7 |
| н. **Лізин / Lys** (2,6-діаміногексанова к-та) | $H_2N\text{-}(CH_2)_4CH(NH_2)\text{-}COOH$ | 224 | 9,59 |
| н. **Аргінін / Arg** (2-аміно-5-гуанідинопентанова) | $C(NH_2)^{-}NH(CH_2)_3CH(NH_2)$ ‖ NH, \| COOH | 244 | 11,15 |
| **Гідрокси- та тіоамінокислоти** | | | |
| з. **Серин / Ser** (2-аміно-3-гідроксипропанова к-та) | $HO\text{-}CH_2CH(NH_2)COOH$ | 228 | 5,68 |
| н. **Треонін / Thr** 2-аміно-3-гідроксибутанова | $CH_3\text{-}CH(OH)CH(NH_2)COOH$ | 234-235 | 5,64 |
| з. **Тирозин / Tyr** (2-аміно-*пара*-гідроксифенілпропанова | *n*-$HO\text{-}C_6H_4\text{-}CH_2\text{-}CH(NH_2)COOH$ | 290-295 | 5,66 |

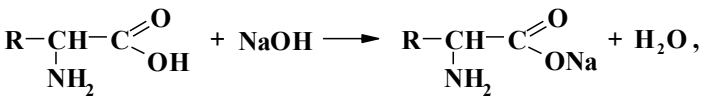
Продовження таблиці 1.7.1

| 1 | 2 | 3 | 4 |
|---|---|---|---|
| **з. Цистеїн /Cys** (2-аміно-3-сульфанілпропанова к-та) | **HS-$CH_2$-CH($NH_2$)COOH** (*заст.* 2 аміно-3-меркаптопропанова) | 178 | 5,02 |
| *Цистин /$(Cys)_2$ (2,2′-діаміно-3,3′-дитіодипропанова к-та) | **[HOOC-CH($NH_2$)-$CH_2$-S-]$_2$** | 258-261 | 5,03 |
| **н. Метіонін / Met** (2-аміно-4-метилтіобутанова) | **$CH_3$-S-$(CH_2)_2$-CH($NH_2$)COOH** | 281 | 5,74 |
| **Г е т е р о ц и к л і ч н і  а м і н о к и с л о т и** | | | |
| **з. Пролін / Pro** (2-піролідинкарбонова к-та) |  | 220-222 (*L*-) | 6,3 |
| ***Гідроксипролін / Hyp** (4-гідрокси-2-піролідин-карбонова кислота) |  | 274 | 5,74 |
| **н. Гістидин / His** (2-аміно-3-(4-імідазоліл)про-панова кислота) |  | 287-288 | 7,47 |
| **н. Триптофан / Trp** (2-аміно-3-(3-індоліл)пропано-ва кислота) |  | 116-117 | 5,89 |

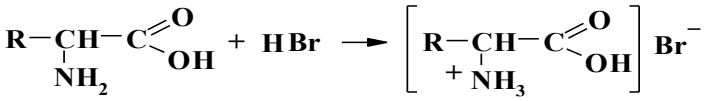
Примітка: **з.** – позначка замінної амінокислоти; **н.** – позначка незамінної амінокислоти; ***** - позначка непротеїногенної кислоти, що не кодується генетичним кодом.

**1.7.2.5. Хімічні властивості** амінокислот зумовлюються реакціями їхніх функціональних груп. Розглянемо типові реакції послідовно.

**1. Кислотно-основні властивості**. Амінокислоти є амфотерними сполуками, тому здатні взаємодіяти і з лугами з утворенням за карбоксильною групою солей амінокислот:



і з кислотами з утворенням солей за $NH_2$-групою, напр., галогеноводневих солей:

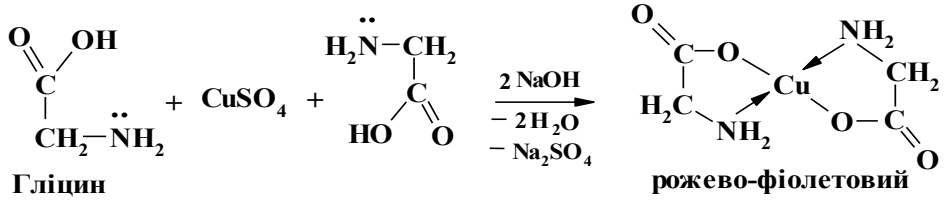


**Бромоводнева сіль амінокислоти**

Дія слабкої нітритної кислоти $HNO_2$ призводить до дезамінування амінокислот:

**Гліцин** **Гліколева кислота**

**2. Реакції за аміногрупою: а) комплексоутворення**. Амінокислоти за карбоксильною групою з гідроксидами або солями важких металів утворюють яскраво забарвлені солі комплексної природи (біуретовв реакція).



**Гліцин** **рожево-фіолетовий**

**б) N-алкілування** галогеноалкілами зазвичай приводить до суміші N-моно-, N,N-ді-, N,N,N-триалкілпохідних, останні являють собою внутрішні солі бетаїнової структури:

$$H_2N–CH_2–COOH + CH_3I \xrightarrow[-HI]{} CH_3–NH–CH_2–COOH$$

Гліцин — N-Метилгліцин

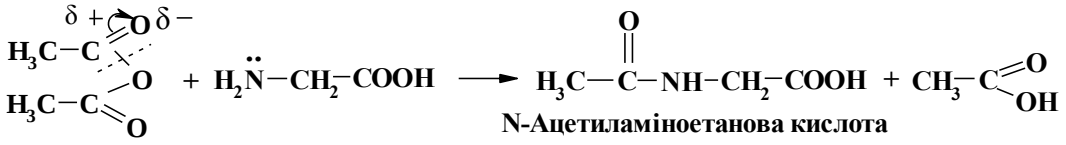
$$CH_3–NH–CH_2–COOH + CH_3I \xrightarrow[-HI]{} (CH_3)_2N–CH_2–COOH$$

N,N-Диметилгліцин

$$(CH_3)_2N–CH_2–COOH \xrightarrow{CH_3I} [(CH_3)_3N–CH_2–COOH]I \xrightarrow[-HI]{} (CH_3)_3\overset{+}{N}–CH_2–COO^-$$

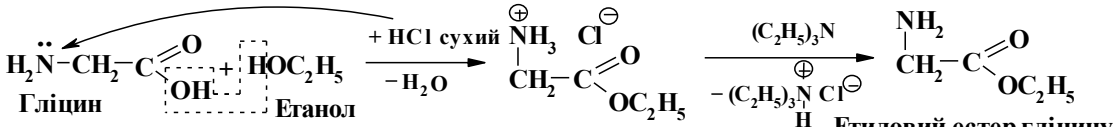
N,N,N-триметилгліцин іодид — Четвертинна основа (бетаїн)

**в) N-ацилування** відбувається дією таких ацилюючих агентів, як галогеноангідриди або ангідриди карбонових кислот за кімнатних умов:



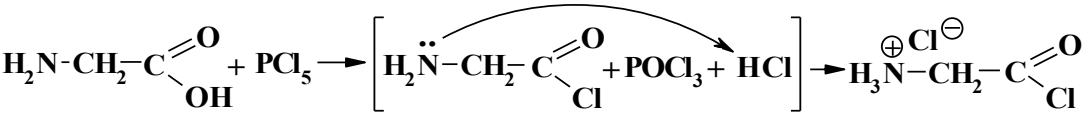
N-Ацетиламіноетанова кислота

**3. Реакції за карбоксильною групою**: **а) естерифікація** проходить за кімнатних умов при каталітичній дії хлороводню HCl:



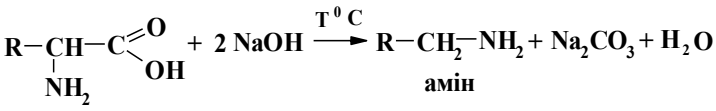
Гліцин — Етанол — Гідрохлорид етилового естеру гліцину — Етиловий естер гліцину

**б) утворення галогеноангідридів** амінокислот відрізняється від аналогічних реакцій карбонових кислот, оскільки при дії $PCl_5$ виділяється HCl, який взаємодіє з аміногрупою:



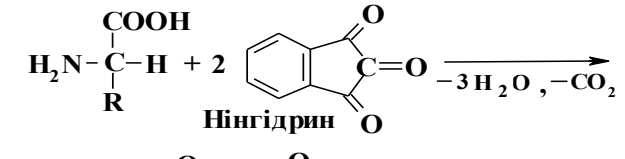
Гідрохлорид хлороангідриду гліцину

**в) декарбоксилювання** за більш жорсткими умовами, ніж у карбонових кислот. $CO_2$, що виділяється, зв'язується лугом у карбонати:

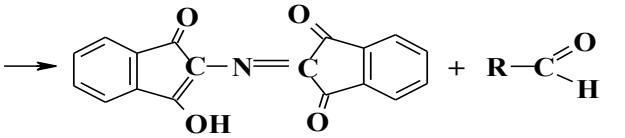


амін

**4. Якісна реакція** на амінокислоти, пептиди і білки з нінгідрином також проходить через стадію декарбоксилювання. Нінгідрин – ароматичний трикетон, при нагріванні реагує зі сполуками, які мають вільні аміногрупи. В результаті кількох послідовних стадій вивченого механізму реакції спостерігається характерне синьо-фіолетове забарвлення.



Нінгідрин



синьо-фіолетове забарвлення

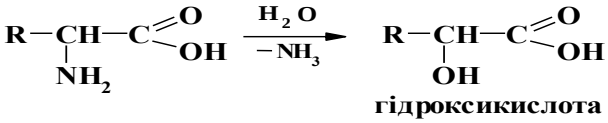
**5. Пептидний синтез**. Однакові або різні амінокислоти здатні взаємодіяти одна з одною, завдяки кінцевим аміно- і карбоксильній групам з утворенням довгих полімерних молекул пептидів або білку і відщепленням молекули води – це реакція поліконденсації. Молекулами амінокислоти сполучаються амідним зв'язком **NH–C(O)** – це т. зв. ***пептидний зв'язок.***

При сполученні однакових амінокислот виникає **гомопептид** (*від гр. homos – однаковий*); різних – **гетеропептид** (*від гр. hetero – інший*).

Цей процес лежить в основі синтезу природних пептидів та білків, але за умов ферментативного каталізу.

**6. Дезамінування** – це реакції втрати аміногрупи, окиснення-відновлення, що відбуваються з відщепленням молекули $NH_3$ і утворенням карбонових кислот або кетокислот і супутньою дегідратацією, *відп.*:

Дезамінування поширені у природі спостерігається при білковому гнитті органічних решток і ілюструється рівнянням:



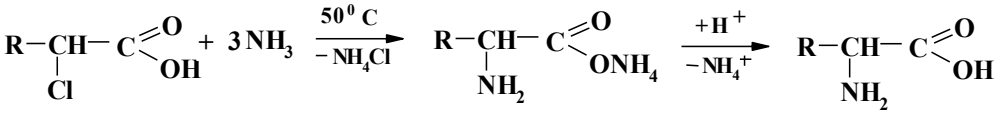

**1.7.2.6. Методи одержання.** Зараз для препаративного синтезу в лабораторних умовах розроблено низку методів одержання амінокислот, хоча перші виділення амінокислот аж до 1925 р., здійснювалися з природної сировини *білку кислим гідролізом*, напр., гліцин і гідроксипролін одержано з желатину, лейцин і ізолейцин – з фібрину шерсті; тирозин, лізин, валін і пролін – з казеїну молока; аланін – з гідролізату шовку. Метод обробки органіки тварин і рослин застосовується й досі у промислових масштабах за схемою: **Білок → Пептон* → Поліпептиди → Дипептиди → Амінокислоти.**

(суміш)

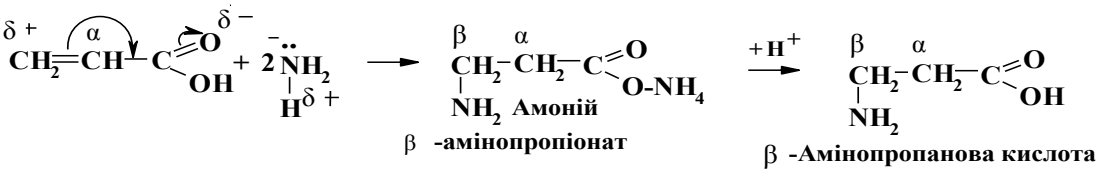
(*Пептон – продукт розкладання білків ферментами, зазвичай пепсином.)

До сучасних методів за допомогою мікроорганізмів відноситься біосинтез кормових амінокислот (лізин, аланін, ін.) як біодобавок для худоби.

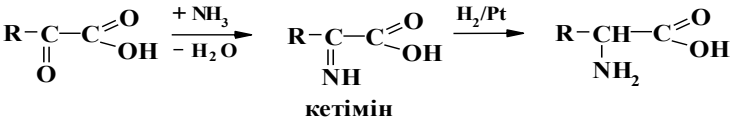
**1. Амінування α-галогенозаміщених кислот**. α-Хлоровмісні карбонові кислоти в $NH_3$ при 50 °С перетворюються на амінокислоти:



**2. Приєднання амоніаку до ненасичених α, β-кислот** відбувається за механізмом електрофільного приєднання $A_E$ всупереч правилу Марковникова, що пояснюється *–I*-ефектом карбоксильної групи*:*




**3. Каталітичне амінування α-кетокислот** амоніаком відбувається на Pt або Pd з утворенням кетіміну, який відновлюють до α-амінокислот:



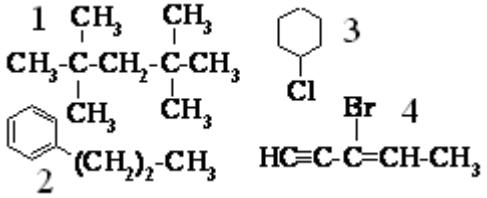

### *Запитання до самоперевірки знань*

1. Назвіть основні класи органічних сполук.
2. Як класифікують вуглеводні?
3. Які сполуки відносяться до оксигеновмісних сполук?
4. Поясніть можливі реакції карбонових кислот через будову карбоксильної групи.
5. Що таке ізомерія і які види ізомерії ви знаєте?
6. Наведіть приклади гомологів різних класів вуглеводнів і їх оксигеновмісних похідних. Що таке гомологічна різниця?
7. *Знайдіть відповідність назв вуглеводнів їх формулам*:

*Назви вуглеводнів*

А) 2,2-диметил-3-ізобутилпропан
Б) хлороциклогексан
В) 2,2,4,4-тетраметилпентан
Г) пропілбензен
Д) 3-бромопент-3-ен-1-ін
Е) 3-бромопент-2-ен-4-ін

*Формули вуглеводнів*



8. *Знайдіть правильну відповідь:*

**Продукти нафтопереробки в залежності від температури кипіння знаходяться в такій фракційній послідовності виділення при нафтоперегонці:**

А) газолін, бензин, лігроїн, мазут, гас
Б) бензин, газолін, лігроїн, гас, мазут,
В) газолін, бензин, лігроїн, гас, мазут,
Г) газолін, мазут, бензин, лігроїн, гас

9. **Ізомер 2-метилбут-1,3-дієну відповідає назві**

А) циклопентан Б) циклопентен
В) 1-метилциклобут-1,3-дієн Г) циклопентадієн

10. **Кислота, що реагує як альдегід в реакції срібного дзеркала, це**

А) цитратна (лимонна) кислота Б) етан-1,2-діова (щавлева) кислота
В) етанова (оцтова) кислота Г) метанова (мурашина) кислота

# РОЗДІЛ 2. ФІЗИЧНА ХІМІЯ

## Лекція 8. Предмет, завдання фізичної хімії, енергетика та термодинаміка хімічних процесів

2.8.1. Об’єкт вивчення і предмет та завдання фізичної хімії.
2.8.2. Основні поняття термодинаміки і термодинамічні функції.
2.8.3. Енергетика та спрямованість хімічних процесів.

**2.8.1. Фізична хімія** – це наука, що пояснює хімічні явища та процеси і встановлює закономірності на основі загальних принципів фізики.

Областю досліджень цієї науки, її предметом є основні закономірності напряму хімічних процесів, можливість і швидкість їх проходження, впливу різних факторів середовища.

**Об’єктом вивчення** фізхімії є будь-яка система, що здатна до хімічних перетворень, в якій хімічні форми руху переходять у фізичні форми руху – теплову, світлову, електричну, променеву енергії.

Головною задачею фізичної хімії є встановлення детального механізму явищ, вивчення зв’язку будови речовини та її реакційної здатності.

**2.8.2. Хімічна термодинаміка** – як розділ фізичної хімії вивчає енергетичні зміни, що супроводжують хімічні перетворення та положення класичної термодинаміки для опису закономірностей перебігу хімічних реакцій. Дійсно, хімічні перетворення супроводжуються виділенням тепла і світла, механічними ефектами при вибухах тощо, тому термодинаміка вивчає закони взаємних перетворень енергії, стан рівноваги, їх залежність від різних факторів, можливості та обмеження самодовільних процесів.
Термодинаміка оперує специфічною термінологією і має власні поняття.

• ***Термодинамічна система*** – це тіло (речовина) або група тіл (речовин), що взаємодіють між собою, і подумки відокремлених від оточуючого середовища. Системи класифікують таким чином:

**Т е р м о д и н а м і ч н і  с и с т е м и**

| **Ізольовані** | **Замкнені (закриті)** | **Відкриті** |
|---|---|---|
| відсутній обмін енергією та речовиною з оточуючим середовищем, мають сталий об’єм ($V = const$) | відбувається обмін лише енергією з оточуючим середовищем, але не речовиною, мають сталу масу ($m = const$) | обмінюються з оточуючим середовищем і енергією, і речовиною |

Об’єкт нашого розгляду – ізольовані і замкнені системи, оскільки відкриті – є найбільш важкими для вирішення і використовують дуже складний математичний апарат.

Властивості системи визначаються частинками, з яких вона складається. Термодинаміка описує макроскопічний стан систем, її застосовують тільки для систем, що складаються з величезного числа частинок, до того ж її об’єктами є лише рівноважні системи, тобто такі, які в рівноважному стані проводять основну частину часу.

За своєю однорідністю системи поділяються на ***гомогенні***

(однорідні), в яких склад та властивості однакові по всіх точках, і ***гетерогенні*** (неоднорідні), в яких є межі розділу, на яких склад та властивості різко (стрибком) змінюються.

Стан системи визначається сукупністю вимірюваних величин, або ***параметрів стану*** – це тиск ($p$), об'єм ($V$), температура ($T$), маса ($m$), концентрація ($c$), час ($\tau$) від яких залежать величини, що безпосередньо виміряними не можуть бути, але які можна розрахувати, використуючи параметри стану. Термодинамічні величини, що знаходяться в залежності від параметрів – це так звані ***термодинамічні функції стану*** системи.

***Процес*** – це перехід системи з одного (початкового) у інший (кінцевий) стан. Зрозуміло, що це супроводжується зміною параметрів стану. Якщо деякі параметри залишити сталими, то процеси мають власні назви: *ізохоричний* – такий, якщо об'єм ($V$) є сталим; *ізобаричний*, якщо сталим є тиск ($p$); *ізотермічний*, якщо сталою залишається температура ($T$), *адіабатний*, якщо сталою є теплота (Q), тобто без теплового обміну з довкіллям. Можливі і комбіновані процеси, напр., *ізобарно-ізотермічний*.

У процесі змінюються і **термодинамічні функції стану**. Основна термодинамічна функція стану – ***це внутрішня енергія*** системи ($U$), що є сукупністю усіх видів енергії взаємодії та руху частинок (молекул, атомів, електронів, ядер тощо), що складають речовину системи. Внутрішня енергія не включає механічну (кінетичну та потенційну) енергію системи. Визначити абсолютне значення $U$ неможливо, оскільки речовина є невичерпною. Але можна визначити зміну внутрішньої енергії у процеси: $\Delta U = U_2 - U_1$, причому ця зміна не залежить від напрямку хімічного процесу, а лише – від початкового та кінцевого станів системи.

Хімію цікавить саме величина $\Delta U$ як енергетична характеристика хімічних перетворені речовини. Якщо система є замкненою, енергетичні зміни, що відбуваються при хімічному перетворенні речовини у системі, передаються оточуючому середовищу. Основними характеристиками передачі енергії є ***теплота*** ($Q$) і ***робота*** ($W$). **Теплота** є кількісною мірою передачі безладного, хаотичного руху частинок речовини, це характеристика не системи, а процесу; не можна говорити про тепло системи, а лише про тепло, що віддає або поглинає система. Процеси, що відбуваються з віддачею теплоти і супроводжуються зменшенням власної теплоти $\Delta H < 0$ є **екзотермічними**, рис. 2.8.1,

Рис. 2.8.1 – Можливі теплові ефекти хімічних процесів

а процеси, що відбуваються з поглинанням теплоти і супроводжуються збільшенням власної внутрішньої енергії є **ендотермічними, $\Delta H > 0$.**

**Робота** є кількісною мірою передачі спрямованого, впорядкованого руху (взаємодії) частинок системи. Як і теплота, робота є характеристикою процесу, а не системи. Система може виконувати роботу проти сил

оточуючого середовища (у цьому разі $W > 0$, і процес є ***самодовільним***, або оточуюче середовище виконує роботу проти внутрішніх сил системи, тоді $W < 0$ і процес називають ***несамодовільним***). Якщо система поглинає тепло або інші види енергії, то її внутрішня енергія зростає $\Delta U > 0$, і навпаки, якщо їх виділяє, то внутрішня енергія знижується $\Delta U < 0$.

Якщо всі зміни внутрішньої енергії відбуваються лише за допомогою теплоти і роботи, то їх співвідношення підлягають **І законові термодинаміки** (Д. Джоуль), що є окремим випадком більш загального **закону збереження енергії**: «**Теплота, що надходить до системи, витрачається на підвищення її внутрішньої енергії та виконання нею роботи**:

$$Q = \Delta U + W\text{»}.$$

Якщо процес є нескінченно малим, то вираз І закону термодинаміки має вигляд: $\delta Q = dU + \delta W$, де $dU$ – диференціал внутрішньої енергії, $\delta Q$ і $\delta W$ – елементарні теплота і робота. Ми не маємо права записувати $dQ$ та $dW$, бо в загальному випадку теплота і робота залежать від шляху перебігу реакції, і вони не є функціями стану системи, а лише характеристиками процесу.

Розглянемо детальніше енергетичні зміни у різних процесах.

**1. Ізохоричний процес.**

Якщо розглядати роботу як роботу розширення (стиснення) системи, то можна записати $W = p(V_2\text{-}V_1) = p\Delta V$, а оскільки $V = const$, то $\Delta V = 0$, отже $W = 0$. Звідси, за І законом термодинаміки: $Q|_{V = const} \equiv Q_V = \Delta U$, тобто теплота ізохоричного процесу не залежить від шляху його перебігу. Для нескінченно малого процесу ми можемо записати:

$$\delta Q|_{V = const} \equiv dQ_V = dU,$$

або $dQ_V/dT = dU/dT$; $dQ_V/dT = C_V$,

де $C_V$ – теплоємність системи.

Звідси $dQ_V = C_V(T_2 - T_1)$, $dU = C_V(T_2 - T_1)$,

де $T_1$, $T_2$ – температури системи у початковому і кінцевому станах.

**2. Ізобаричний процес.**

Оскільки $W = p(V_2 - V_1)$,

то $Q_P = \Delta U + p(V_2 - V_1) = U_2 - U_1 + pV_2 - pV_1 = (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1)$.

Було введено нову допоміжну термодинамічну функцію стану, яку назвали ентальпією: $H = U + pV$, тобто окрім внутрішньої енергії, вона включає і потенційну енергію стиснення системи ($pV$). Звідси слідує, що $Q_P = H_2 - H_1 = \Delta H$, тобто зміні ентальпії протягом хімічного процесу.

Отже, $Q_P$ – не залежить від шляху процесу, і тому для нескінченно малого процесу запишемо: $\delta Q = dQ_P = dH$

Звідси: $dQ_P/dT = dH/dT = C_P$,

тобто ізобарній теплоємності.

Після інтегрування отримуємо:

$$Q_P = \Delta H = C_P(T_2 - T_1).$$

**Ентальпія**, як і внутрішня енергія, **є функцією стану**, її абсолютне значення не може бути визначене. Незалежність у деяких випадках ($p$ або $V = const$) тепла хімічної реакції від шляху процесу було встановлено

рос. хіміком Гессом. Закон Гесса: ***«Тепло хімічної реакції, віднесене до 1 моль речовини, не залежить від шляху її перебігу, а залежить від складу та стану реагуючих речовин та продуктів реакції»***.

Закон Гесса є справедливим лише для ізохоричних або ізобаричних умов реакції. Він є окремим випадком І закону термодинаміки. Закон Гесса дозволяє визначати теплоти хімічних реакцій, що неможливо провести безпосередньо, напр., теплоту реакції $Q$: $2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_3$, (1)
за звичайних умов визначити неможливо. Її проводять у дві стадії:

I. Окиснення сірки киснем: $S + O_2 = SO_2$, $Q_1$

II. Каталітичне окиснення діоксиду сірки: $2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$, $Q_2$ (2)

Оскільки реагенти і кінцеві продукти і за першим (1), і за другим варіантами (2) реакції не відрізняються, то і тепловий ефект другої (двоступеневої) реакції мають бути рівними, тобто: $Q = 2Q_1 + Q_2$

Дуже важливою характеристикою сполуки є теплота її утворення з простих речовин у стандартних умовах ($p$ = 1,013 $10^5$ Па, $T$ = 298 К, прості речовини беруться у найстабільніших алотропних модифікаціях і у чистому вигляді), віднесена до 1 моль речовини, тобто в одиницях кДж/ моль.

Оскільки хімічні процеси у переважній більшості проводяться в ізобарному варіанті, у таблицях термодинамічних величин найчастіше занесені величини $Q_P$, точніше $\Delta H^{\circ}_{298}$ сполук, тобто стандартні ентальпії утворення, де ° – позначка стандартної величини.

$\Delta H^{\circ}_{298}$ **простих речовин = 0**. Більшість сполук утворюється з виділенням тепла (тобто $\Delta H^{\circ}_{298} < 0$) , вони є стабільними; для деяких з них (NO, $C_2H_2$) $\Delta H^{\circ}_{298} > 0$, і такі сполуки у стандартних умовах не є стійкими.

**Закон Гесса містить 2 основні наслідки**:

1. Теплота прямої хімічної реакції дорівнює за абсолютним значенням теплоті зворотної хімічної реакції, але протилежна за знаком:

$$Q_{\text{пр.}} = -Q_{\text{зв.}}.$$

Окремий випадок – закон Лавуаз'є-Лапласа: «**Теплота утворення сполуки дорівнює теплоті її розкладу з протилежним знаком»**.

2. **Правило Гесса**: «**Тепловий ефект хімічної реакції за участю сполук як реагентів дорівнює різниці між сумами теплот утворення продуктів реакції та її реагентів, або алгебраїчній сумі теплот утворення усіх сполук, що беруть участь у реакції»:**

$$\boldsymbol{Q_{x.p.} = \sum \nu_i \Delta H^0_{298}\,\textbf{(прод.)} - \sum \nu_i \Delta H^0_{298}\,\textbf{(реаг.)},}$$

або $$\boldsymbol{Q_{x.p.} = \Delta H^{\circ}_{298,\,x.p} = \Sigma\, \nu_i \Delta H^{\circ}_{298,\,i},}$$

де $\nu_i$ – стехіометричні коефіцієнти, що беруть зі знаком (+) для продуктів і зі знаком (–) – для реагентів.

Цей підхід до розрахунку ентальпії є справедливим для зміни усіх інших термодинамічних функцій стану. Напр., у випадку реакції гасіння вапна: $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$, $\Delta H < 0$ (екзотермічна реакція),

$$Q_{x.p.} = \Delta H^{\circ}_{298\,(p)} = \Delta H^{\circ}_{298}\,(Ca(OH)_2) - \Delta H^{\circ}_{298}\,(CaO) - \Delta H^{\circ}_{298}\,(H_2O_{\text{рід}});$$

$$\Delta H^{\circ}_{298\,(p)} = -985 + 634 + 285) = -64 \text{ кДж/моль},$$

тобто дійсно реакція має бути екзотермічною (звідси термін «гасіння»).

Однак, І закон термодинаміки не визначає необхідні умови для перебігу хімічного процесу. Їх визначення для будь-якої хімічної реакції можна зробити за допомогою нової термодинамічної функції – ***ентропії,*** *позначка* ***S***, її вперше ввів Р.Ю. Клаузіус. Він постулював, що для ізотермічного процесу: $Q_T = T\Delta S$, де $\Delta S = S_2 - S_1$.

Оскільки теплота є мірою передачі безладного руху частинок, то при сталій температурі зміна ентропії відображає зміну безладдя системи, тобто сама **ентропія є мірою безладдя, невпорядкованості у системі**. Тобто, чим більш безладною є структура системи і характер руху частинок у ній, тим більшою є ентропія системи.

Звідси зрозуміло, що ентропія 1 моль газоподібної речовини є більшою за ентропію 1 моль рідкої речовини того ж складу, а та в свою чергу, є більшою за ентропію 1 моль кристалічної речовини; до речі, ентропія 1 моль складної речовини (сполуки) є меншою за ентропію простих речовин або проміжних сполук, з яких вона утворилася.

Отже, на відміну від інших термодинамічних функцій стандартна ентропія простої речовини **НЕ дорівнює нулю**.

Таким чином, процеси топлення, випарування, розкладу, особливо з утворенням газоподібних речовин, деполімеризації тощо супроводжуються зростанням ентропії $\Delta S > 0$, а конденсація, кристалізація, реакція із зникненням газоподібних речовин, або зменшенням їх кількості, полімеризація тощо призводять до зменшення ентропії $\Delta S < 0$.

Зрозуміло, що підвищення температури призводить до посилення хаотичності руху частинок у системі та зростання ентропії. Ентропія, будучи термодинамічною функцією стану системи (подібно до внутрішньої енергії та ентальпії), має ті ж характерні риси, а саме, її зміна не залежить від шляху перебігу процесу, а лише від початкового та кінцевого станів системи. Але ця характеристика має і відмінні риси: вона не є енергетичною, її одиниця – 1 Дж/моль·К; крім того, на відміну від усіх інших термодинамічних функцій стану, можна визначити не тільки зміну ентропії у процесі, але й абсолютне її значення. Останнє є можливим завдяки постулатові Планка (постулат іноді називають третім законом термодинаміки): **«Абсолютна ентропія індивідуальної кристалічної речовини з ідеальною кристалічною ґраткою при абсолютному нулю температур дорівнює нулю»**. Аналітичний вираз постулату: $\lim\limits_{T\to 0} S^0 = 0$.

Оскільки, для нескінченно малого ізотермічного процесу $\delta Q = dQ_T = TdS$,

$$dS = \delta Q/T.$$

Відомо, що взагалі $\delta Q = C_P\, dT$, тоді: $dS = \dfrac{C_p dT}{T} = C_p d\ln T$,

де $C_p$ – теплоємність; звідки: $S_T^o = S_0^o + C_P \cdot \ln T = C_P \ln T$. Для більшості речовин визначено і занесено у таблиці величини $S_{298}^o$, що дозволяє визначати зміну ентропії у хімічній реакції за принципом, аналогічним закону Гесса:

$$S_{298\ (p)}^o = \Sigma \nu_i\ S_{298,i}^o$$

### 2.8.3. Енергетика та спрямованість хімічних процесів

Р.Ю. Клазіус висунув постулат, який вважають одним з виразів ІІ закону термодинаміки: **«В ізольованій системі самодовільно відбуваються процеси, при яких ентропія зростає».**

Таким чином, **необхідною і достатньою умовою перебігу процесу в ізольованій системі є нерівність: $\Delta S > 0$.** Згодом ентропія сягає максимального значення, і на цьому процес припиняється, що і відображається діаграмою:

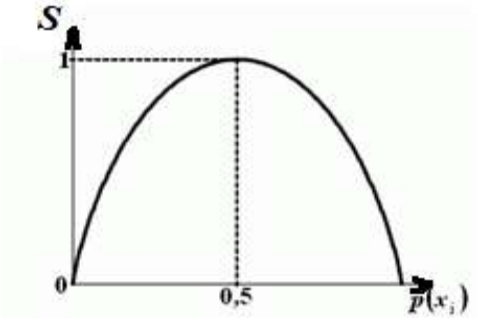


Рис. 2.8.2 – Зміна ентропії перебігу реакції в ізольованій системі

Для нескінченно малих процесів означена умова перебігу процесу записується як $dS > 0$. Таким чином, ізольована система намагається самодовільно перейти у стан найбільшого безладдя (найменшої впорядкованості).

У закритій (замкненій) системі картина ускладняється, бо в ній борються дві протилежні тенденції:

а) намагання системи перейти до стану з найнижчою енергією, тобто $U \to U_{\min}$ (або $H \to H_{\min}$) – це досягнення стабільного стану;

б) намагання системи перейти до стану з найбільшим безладдям, тобто $S \to S_{\max}$.

Існують дві схожі термодинамічні функції стану, які сполучають обидві тенденції, а саме, ***вільна енергія*** **Гіббса**, позначка ***G***: $G = H - TS$, і **вільна енергія Гельмгольца (**позначка ***A)***:

$$A = U - TS.$$

Абсолютне значення вільних енергій визначати неможливо. У хімічних процесах, що є здебільшого ізобаричними, частіше користуються функцією $G$. Дійсно, як нескладно показати, обидві зазначені тенденції можна записати умовою $G(F) = G_{\min}(F_{\min})$, або $\Delta G(\Delta A) < 0$ (для нескінченно малих процесів $dG(dA) < 0$).

Дійсно, $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, тобто при $\Delta H < 0$ та $\Delta S > 0$, $\Delta G < 0$.

Таким чином, для визначення можливості перебігу хімічної реакції за даних умов (звичайно стандартних) достатньо розрахувати (за принципом, аналогічним закону Гесса) величину $\Delta G$:

$$\Delta G^{\circ}_{298\,(x.p.)} = \Sigma \nu_i \Delta G^{\circ}_{298\,,\,i},$$

де $\Delta G^{\circ}_{298}$ – стандартна вільна енергія Гіббса утворення сполуки з простих речовин, причому для простих речовин стандартні величини вільної енергії Гіббса дорівнюють нулю: $\Delta G^{\circ}_{298}$ (*проста речовина*) = 0.

Отже, встановити можливість або неможливість хімічної реакції можна за умов, що $\Delta G^{\circ}_{298\,(x.p.)} < 0$, тоді реакція відбуватиметься, вона можлива; у протилежному випадку $\Delta G^{\circ}_{298\,(x.p.)} > 0$ – реакція неможлива.

Але під дією зовнішніх сил може відбуватися (але не самодовільно, оскільки система не є ізольованою!) і реакція, для якої $\Delta G^{\circ}_{298\,(x.p.)} > 0$.

Змінюючи параметри, напр., температуру, можна досягти таких умов, за яких стає $\Delta G^{o}_{298\,(x.p.)} < 0$, тобто неможлива, точніше несамодовільна реакція стає можливою.

Взагалі, співвідношення ентальпійної ($\Delta H$) та ентропійної ($T\Delta S$) складових вільної енергії Гіббса є таким, що в стандартних температурних умовах (тобто при $T = 298$ К) і взагалі при низьких температурах самодовільно проходять здебільшого або майже тільки екзотермічні реакції ($\Delta H < 0$), за винятком хіба реакцій розчинення. При досить високих температурах, навпаки, переважною стає ентропійна складова ($\Delta S > 0$, $-T\Delta S < 0$), і стають можливими і ендотермічні реакції ($\Delta H > 0$). Дані про можливість і спрямованість хімічної реакції надає табл. 2.8.1:

**Таблиця 2.8.1 – Вплив термодинамічних функцій стану на можливість хімічної реакції**

| Енергетичний фактор $\Delta H$ | Ентропійний фактор $\Delta S$ | Можливість реакції |
|---|---|---|
| $\Delta H < 0$ | $\Delta S > 0$ | Реакція можлива при будь-якій температурі |
| $\Delta H < 0$ | $\Delta S < 0$ | Реакція можлива при низькій температурі |
| $\Delta H > 0$ | $\Delta S > 0$ | Для реакції необхідна висока температура |
| $\Delta H > 0$ | $\Delta S < 0$ | Реакція неможлива |

## Лекція 9. Хімічна рівновага

2.9.1. Закон дії мас. Константа рівноваги.
2.9.2. Зсув хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шател'є.
2.9.3. Встановлення напрямку зсуву хімічної рівноваги.

**2.9.1. Закон дії мас. Константа рівноваги**. Ще у середині XIX ст. було помічено (М.М. Бекетов та ін.), що напрямок хімічної реакції, особливо в розчині або газовій фазі, залежить від концентрації розчину або парціального тиску газу, і при певних значеннях зазначених параметрів реакції ніби припиняється, не дійшовши до кінця. Насправді, як виявилося хімічні процеси при цьому не припиняються, просто пряма і обернена реакції врівноважують одна одну. Було встановлено, що такий стан є ***стан хімічної рівноваги*** і має певні ознаки, які відрізняють його від дійсної відсутності хімічної реакції:

1. Стан хімічної рівноваги не залежить від того, з якого боку до нього підходять , тобто шляхом прямої або зворотної реакції.
2. Стан хімічної рівноваги є динамічним, рухливим, тобто рівновага зсувається при зміні зовнішніх умов і повертається до попереднього стану при поверненні первісних умов.

Отже, хімічні реакції, що здатні відбуватися в обох напрямках, називаються оборотними. Що ж є термодинамічною умовою досягнення

хімічної рівноваги? За зміною вільної енергії з перебігом процесу її величина $G(A)$ сягає мінімального значення у точці процесу, в якій відбувається перехід від самодовільного до несамодовільного процесу. Ця точка і відповідає станові хімічної рівноваги, оскільки в ній обидва процеси врівноважені, і тому на макрорівні спостерігається видима відсутність процесу (реакції).

Таким чином, термодинамічною умовою стану хімічної рівноваги є відсутність можливості здійснити роботу: $\Delta G = -W = 0$.

Якби вихідні реагенти і продукти реакції залишалися би як окремі чисті фази, а не утворювали б рідкі (розчини) або газоподібні суміші, то цього стану годі було б сподіватися; але завдяки зміні складу системи через зміну концентрацій або парціальних тисків (для газів) усіх компонентів відбувається вирівнювання вільних енергій усіх речовин ще до повного хімічного перетворення. Систему, що знаходиться у стані хімічної рівноваги, позначають двома стрілками – прямою та оберненою:

$$a\text{A} + b\text{B} \rightleftarrows c\text{C} + d\text{D}. \qquad (3)$$

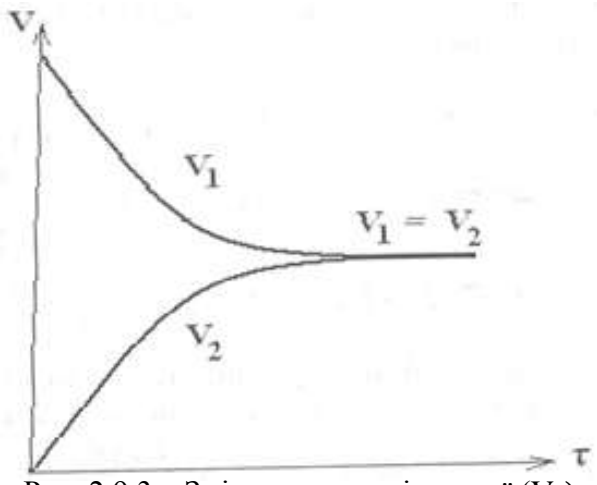


Рис. 2.9.3 – Зміна швидкості прямої ($V_1$) та зворотної ($V_2$) реакцій з часом і встановлення рівноваги

Вчені К. Гульдберг і П. Вааге встановили, що така система підлягає закону дії мас, причому швидкість прямої ($v_{\text{пр.}}$) і зворотної реакцій ($v_{\text{зв.}}$) є однаковими – це й є головною умовою стану рівноваги:

$$v_{\text{пр.}} = v_{\text{зв.}}.$$

За законом дії мас:

$v_{\text{пр.}} = k_{пр.}[A]^a \cdot [B]^b$, $v_{\text{зв.}} = k_{\text{зв.}}[C]^c \cdot [D]^d$,

тоді: $k_{пр.}[A]^a \cdot [B]^b = k_{\text{зв.}}[C]^c \cdot [D]^d$,

тобто $\dfrac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{зв.}}} = \dfrac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$.

Характеристикою системи, що перебуває у стані хімічної рівноваги, є константа хімічної рівноваги, що дорівнює відношенню констант швидкостей прямої та зворотної реакції: $K_{\text{рівн.}} = \dfrac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{зв.}}}$. Для реакцій *у розчинах* константа рівноваги (позначка $K_c$) визначається формулою: (де [ ] – позначка концентрації речовин A, B, C, D); *a, b, c, d* – стехіометричні коефіцієнти в рівнянні реакції **3**).

$$K_c = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = \prod [C_i]^{\nu_i}$$

Для реакцій *у газуватому* стані вираз константи записується через парціальні тиски ($p$) речовин:

$$K_p = \frac{p_C^{\,c} \cdot p_D^{\,d}}{p_A^{\,a} \cdot p_B^{\,b}}$$

Нагадаємо, що ***парціальний тиск*** – це такий тиск, який спричиняв би газоподібний компонент газової суміші, як би він один займав би загальний об'єм суміші; він розраховується так: $p_i = p \cdot x_i$, де $x_i$ – молярна частка даного компонента у суміші.

Користуючись рівнянням Клапейрона-Менделєєва, можна встановити взаємозв'язок між двома константами рівноваги: $K_p = K_c \cdot (RT)^{\Delta\nu_i}$, де $\Delta\nu_i$ – алгебраїчна сума всіх стехіометричних коефіцієнтів у даному випадку: $\Delta\nu_i = (c+d) - (a+b)$. Напр., для системи:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftarrows 2NH_3, \Delta H_{x.p} < 0. \qquad (4)$$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}, \qquad K_p = \frac{p_{NH_3}^2}{p_{N_2} \cdot p_{H_2}^3} = K_c (RT)^{-2},$$

оскільки $\Delta\nu_i = 2 - (3+1) = -2$.

**2.9.2. Зсув хімічної рівноваги. Принцип Ле-Шател'є**. Як ми вже зазначили, стан хімічної рівноваги є рухливим і динамічним. Перехід системи з одного стану рівноваги у інший називається ***зсувом хімічної рівноваги***.

Напрямок зсуву визначається правилом Ле-Шател'є: **«Якщо на систему, що перебуває у стані хімічної рівноваги, чинити зовнішню дію (шляхом зміни температури, тиску, концентрації), то усередині системи виникають процеси, що намагаються послабити цю дію».**

Іншими словами, хімічна рівновага зсувається у бік реакції, що протидіє зовнішній дії. Розглянемо вплив різних факторів на стан рівноваги.

1. ***Вплив зміни температури***. Якщо намагатися підвищити температуру, у системі посилюється реакція, що призводить до охолодження, тобто ендотермічна реакція, і навпаки, при зниженні температури посилюється екзотермічна реакція. У випадку екзотермічної реакції синтезу амоніаку, $\Delta H_{x.p.} < 0$, *див*. (4), при підвищенні температури рівновага зсувається у бік зворотної реакції розкладу $NH_3$, яка є ендотермічною (що відповідає 1-ому наслідку із закону Гесса), а при зниженні температури, навпаки, у бік прямої реакції синтезу амоніаку, яка є екзотермічною ($\Delta H_{x.p} < 0$).

Навпаки, рівновага реакції: $N_2 + O_2 \rightleftarrows 2NO$, $Q > 0$, зсувається у бік прямої при підвищенні температури (вона є ендотермічною), тому вона іде з достатньо високим виходом лише при високих температурах (у електричному розряді).

2. ***Вплив зміни тиску***. Цей фактор має значення лише для реакцій у газуватому стані. При підвищенні зовнішнього тиску посилюється реакція, що призводить до зниження тиску через зменшення кількості газуватих речовин (тобто числа їхніх молекул), що визначається стехіометричними коефіцієнтами. Навпаки, при зниженні зовнішнього тиску рівновага зсувається у бік реакції, що призводить до зростання загального числа молекул у газоподібному стані. Так, у випадку реакції синтезу амоніаку зростання зовнішнього тиску призводить до зсуву рівноваги у правий бік, тобто у бік утворення $NH_3$ (оскільки з 1 моль $N_2$ та 3 моль $H_2$, 1 + 3 = 4 моль, утворюється 2 моль $NH_3$), і навпаки, при зниженні тиску посилюється розклад амоніаку. Якщо кількість молекул не змінюється (синтез NO), то зміна тиску не впливає на стан рівноваги.

3. ***Вплив зміни концентрації*** (або парціального тиску для газів). Зменшення концентрації одного з реагентів або зростання концентрації одного з продуктів реакції призводить до зсуву рівноваги у бік зворотної реакції (у даному випадку – реакції розкладу $NH_3$) і, навпаки, зростання концентрації одного з реагентів або зменшення концентрації одного з продуктів призводить до зсуву рівноваги у бік прямої реакції – синтезу $NH_3$.

Таким чином, для поліпшення процесу синтезу та підвищення виходу $NH_3$ слід знизити температуру, підвищити тиск, зменшити концентрацію $NH_3$ (напр., конденсацією або відгонкою $NH_3$) або збільшити концентрацію одного з реагентів (азоту або водню).

У випадку реакцій у гетерогенних системах, наприклад:

$CaCO_3$ (*т.*) ⇄ $CaO$(*т.*) + $CO_2$ (*г.*), є деякі особливості. Запишемо формулу константи рівноваги для газуватих речовин: $K_p = \frac{p_{CaO} \cdot p_{CO_2}}{p_{CaCO_3}}$. При сталій температурі ($T$ = *const*) $p_{CaO}$ і $p_{CaCO_3}$ є теж сталими, оскільки у твердому агрегатному стані, а точніше, у кристалічному, речовини є індивідуальними сполуками; тобто $p_{CaO}/p_{CaCO_3}$ = *const*. Тоді можна записати $K_p' = p_{CO_2}$, тобто при сталій температурі рівновага в гетерогенній системі цілком визначається газуватим компонентом системи.

Константа рівноваги визначається за експериментом, її числове значення $K_p$ характеризує стан рівноваги при даній температурі і не змінюється зі зміною концентрацій реагуючих речовин.

**2.9.3. Встановлення напрямку зсуву хімічної рівноваги.** На основі вищевикладеного можна передбачати напрям зсуву рівноваги за кінетичним рівнянням стану рівноваги. Навіть для складної гетерогенної рівноважної реакції можна прогнозувати як зміна температури, тиску, ін. впливатимуть на напрям проходження реакції, напр., для процесу:

$$Fe_3O_4 \text{ (т.)} + CO \text{ (г.)} \rightleftarrows 3FeO \text{ (т.)} + CO_2 \text{ (г.)}, \quad \Delta H < 0,$$

можна стверджувати, що зміна тиску не є дією, що приведе до зсуву рівноваги, тому що в реакції беруть участь тверді речовини, концентрації яких не входять до кінетичних рівнянь і не впливають на швидкості прямої та зворотної реакцій, а газуваті речовини до і після реакції знаходяться у еквімолярній кількості. З боку такого параметра як температура можна зробити висновок, що оскільки реакція є екзотермічною, то нагрів суміші буде призводити до зсуву реакції ліворуч у бік утворення вихідних $Fe_3O_4$ і $CO$. Для зсуву реакції у бік продуктів треба охолоджувати суміш.

## Лекція 10. Кінетика хімічних реакцій

2.10.1. Основні поняття хімічної кінетики.
2.10.2. Закон Гульдберга і Вааге.
2.10.3. Залежність швидкості реакції від різних параметрів.
2.10.4. Правило Вант-Гоффа, рівняння Арреніуса.
2.10.5. Реакції з декількома активованими комплексами. Види каталізу.

**2.10.1. Основні поняття хімічної кінетики.** Хімічна термодинаміка відповідає лише на питання про принципову можливість перебігу хімічної реакції, однак не вирішує питання про те, наскільки це реально, тобто чи проходить хімічна реакція з кінцевою швидкістю. Питання про те, яким шляхом, з якою швидкістю, під впливом яких факторів, за яким механізмом відбувається хімічна реакція, вирішує розділ фізичної хімії – ***хімічна кінетика.***

Під ***швидкістю*** хімічної реакції розуміють зміну кількості речовини реагентів або продуктів реакції за одиницю часу (τ). Звичайно при цьому відносять швидкість до одиниці об'єму системи, якщо система є гомогенною, або до одиниці площі поділу, у випадку реакції в гетерогенній системі. Крім того, необхідним є урахування нормування швидкості за стехіометричними коефіцієнтами. Вирази швидкості для хімічних реакцій

**у гомогенному середовищі** **у гетерогенному середовищі**

$$\upsilon_V = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{1}{V} \cdot \frac{d n_i}{d\tau} \qquad \upsilon_S = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{1}{S} \cdot \frac{d n_i}{d\tau},$$

де $\nu_i$ – стехіометричний коефіцієнт з відповідним знаком; $V$ – об'єм, м$^3$; $n_i$ – кількість речовини реагенту або продукту реакції, моль; $S$ – площа, м$^2$. (Поширеними є гомогенні реакції, тому далі $\upsilon_V$ позначатимемо просто $\upsilon$.)

Якщо процес відбувається в ізохорних умовах (у розчині), тобто $V = const$, то можна записати: де $c$ – молярна концентрація розчину, моль/дм$^3$.

$$\upsilon = \frac{1}{\nu_i} \cdot \frac{d(\frac{n_i}{V})}{d\tau} = \frac{1}{\nu_i} \frac{dc}{d\tau}$$

Слід розрізняти поняття ***кінетичний порядок*** – це сума показників у кінетичному рівнянні, яка може набирати не тільки цілих, але й дробових, нулевих й навіть від'ємних значень; і ***молекулярність*** – кількість молекул, що реально бере участь у елементарній взаємодії. Для простих реакцій ці поняття співпадають. Але слід мати на увазі, що молекулярність може мати значення 1 і 2 (можливо й 3). Напр., мономолекулярною реакцією є термічна дисоціація йоду: $I_2 \rightarrow I\bullet + I\bullet$, або ізомерізація циклопропану:

Циклопропан Пропен

Прикладом бімолекулярної реакції є реакція окиснення нітроген(II) оксиду озоном: $\mathbf{NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2}$

Через мізерну ймовірність тримолекулярних реакцій їх існує мало, один з небагатьох прикладів: $\mathbf{2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2}$

Реакція з нульовим кінетичним порядком скоріш за все є гетерогенною, а реакції з дробовим, від'ємним, високим (три або вище) кінетичним порядком скоріш за усе є складнішими.

**2.10.2. Закон Гульдберга і Вааге.** Важливим фактором, що впливає на швидкість, є ***концентрація*** реагентів або ***парціальний тиск*** для речовин у газуватому стані. Для простих реакцій, тобто реакцій, що проходять в одну стадію, залежність швидкості від концентрації реагентів описується **законом дії мас** Р. Гульдберга і П. Вааге: **«Швидкість хімічної реакції є пропорційною добуткові концентрацій реагентів у**

**ступенях, що відповідають стехіометричним коефіцієнтам»**, тобто для реакції типу: $a$A + $в$B →$c$C + $d$D, швидкість визначається формулою:

$$\upsilon = k \cdot c_A^a \cdot c_B^b = k\Pi\, c_i^{-\nu_i},$$

де $c_i$, $\nu_i$ – концентрації та стехіометричні коефіцієнти для реагентів; $k$ – константа швидкості, що не залежить від $c_i$,, а є функцією всіх ін. факторів – природи, температури, домішок; $\Pi c_i^{-\nu_i}$ – добуток реакції.

Для реакції: $2H_2 + O_2 = 2H_2O$, в якій беруть участь газуваті речовини, швидкість визначається формулою: $v = k[H_2]^2 \cdot [O_2]$.

У випадку участі в реакції твердої речовини, концентрація якої є сталою величиною і входить до константи швидкості, то швидкість від неї не залежить, напр., для реакції: $2Fe + 3O_2 - 2Fe_2O_3$,

$$\upsilon = k[const]^2 \cdot [O_2]^3 = K \cdot [O_2]^3, \text{ де } k[const]^2 = K.$$

На швидкість, крім вже розглянутої (**а**) концентрації, впливають: (**б**) природа речовин, що беруть участь в реакції, (**в**) тиск, (**г**) температура, (**д**) стан речовини, як агрегатний, так і дисперсність речовини, її механічна подрібненість та (**е**) каталізатор.

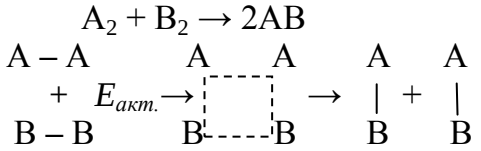
**2.10.3. Залежність швидкості реакції від різних параметрів.** Різноманітні процеси дуже відрізняються за швидкістю: реакція розкладу гримучої ртуті відбувається з вибухом, за мільйоні частки секунди, а геохімічні процеси вивітрювання гірських порід або утворення вугілля – за мільйони років. Швидкість хімічної реакції залежіть від багатьох факторів.

Отже, головним фактором є ***природа реагентів*** (хімічний склад, агрегатний стан тощо), їх хімічні властивості. Здебільшого, існує певна кореляція між здатністю реагентів до реакції ($-\Delta G$) і швидкістю хімічної реакції, напр., реакція: $H_2 + F_2 \rightarrow 2HF$ ($\Delta G^0_{298} = -273$ кДж/моль) відбувається з вибухом навіть при низькій температурі, а реакція: $H_2 + I_2 \rightarrow 2HI$ ($\Delta G^0_{298} = -1$ кДж/моль) – за десятки хвилин і при підвищеній температурі.

Згідно теорії активації реагують між собою лише активовані молекули, що мають енергію активації – $E_{акт.}$, яка здатна спочатку послабити, а потім і розірвати зв'язки між атомами в молекулах-реагентах. В залежності від її величини встановлюється певна швидкість реакції: мала, якщо $E_{акт.}$ є великою величиною, і, навпаки, при малій $E_{акт.}$ швидкість буде великою.

Через природу речовин деякі речовини реагують спонтанно, іншим треба додати енергії для взаємодії, щоб подолати енергетичний бар'єр – ця додаткова енергія і є енергією активації – $E_{акт}$.

На що витрачається цей надлишок енергії? У молекулах реагентів і продуктів реакції є своя певна система хімічних зв'язків і для хімічного перетворення потрібно розірвати початкову систему зв'язків і побудувати нову, кінцеву систему зв'язків. Ця перебудова відбувається через нестійкий проміжний стан (своєрідну гібридну сполуку) – ***активований комплекс***; у ньому початкова система зв'язків дуже послаблена, але ще не цілком розірвана, а кінцева система зв'язків намічена, але ще цілком не сформована, що можна наочно представити схемою для реакції:




$Z^*$ – акт. комплекс

Рис.2.10.4 – Утворення активованого комплексу

Утворення активованого комплексу потребує енергії – $E_{акт.}$, яка є нижчою за сумарну енергію розриву початкової системи зв'язків, після утворення він самодовільно та швидко розкладається на продукти реакції. Тому є певна кореляція між величинами $E_{акт.}$ та енергії хімічних зв'язків у реагентах.

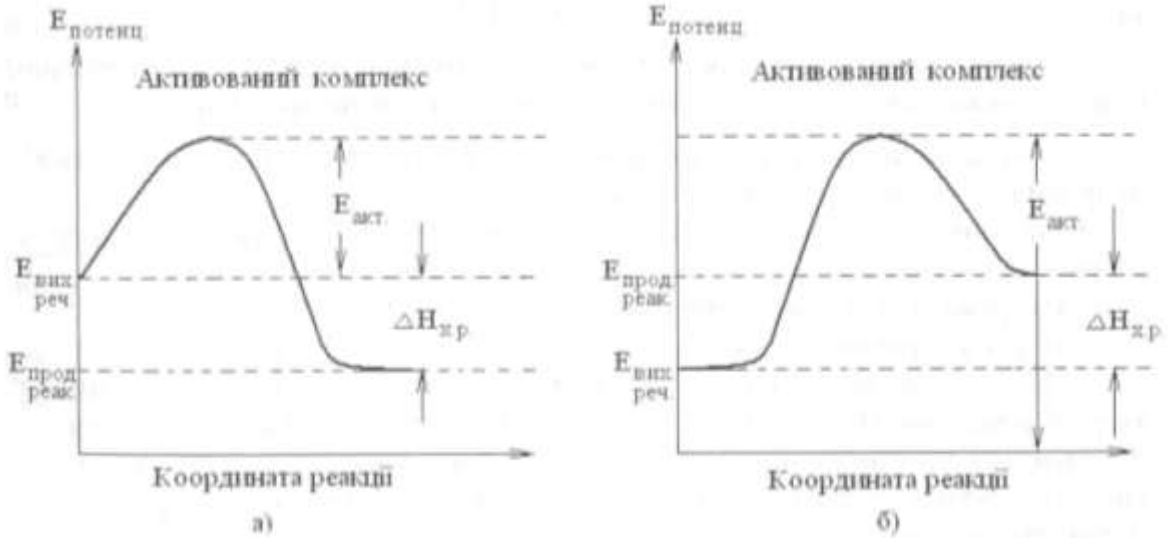



Рис. 2.10.5 – Енергетичні діаграми екзотермічної (а) та ендотермічної (б) реакцій

Щодо теплового ефекту рівноважної реакції, то він дорівнює різниці між енергіями активації зворотної та прямої реакцій.

**2.10.4. Правило Вант-Гоффа. Рівняння Арреніуса.** З давніх часів було помічено, що швидкість хімічної реакції суттєво зростає із підвищенням температури, що пояснюється посиленням руху частинок речовини – атомів і молекул. Я.Х. Вант-Гофф встановив емпіричне правило:

**«З підвищенням температури на 10 °С швидкість реакції зростає у 2÷4 рази».**

Математичні вирази правила Вант-Гоффа мають вигляд: $\frac{\upsilon_{T+10}}{\upsilon_T} = \frac{k_{T+10}}{k_T} = \gamma = 2-4$, або $\frac{\upsilon_{T_2}}{\upsilon_{T_1}} = \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}$, або $\upsilon_{T_2} = \upsilon_{T_1} \cdot \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}}$,

де $\upsilon_{T_1}$ і $\upsilon_{T_2}$ – швидкості реакції до і після підвищення температури, γ – температурний коефіцієнт швидкості реакції, який визначає у скільки разів збільшиться швидкість реакції при підвищенні температури в реакційній суміші на 10 °С.

Так, при $\gamma = 2$ при зміні температури на 100 К швидкість реакції, як нескладно розрахувати, має зростати у $2^{10} = 1024$ разів, а при $\gamma = 4$ це зростання вже складає мільйони разів.

Більш складна залежність константи швидкості реакції від

температури визначається **рівнянням Арреніуса** у широкому діапазоні температур: $K = B \cdot e^{-\frac{E_{акт.}}{RT}}$,

де $K$ – константа швидкості реакції; $E_{акт.}$ – енергія активації; $R$ – універсальна газова стала; $B$ – фактор частоти зіткнень, передекспонентний (ентропійний) множник або стеричний (просторовий) фактор, він визначається не енергетичними параметрами, а розмірами, формою, структурою молекул і частотою їх зіткнення і майже не залежить від температури. Чим більшими є розміри молекул і простішою їх структура, тим більшим є $B$-фактор.

З рівняння Арреніуса слідує, що швидкість є функцією $E_{акт.}$ і $T$. Можна записати рівняння Арреніуса у напівлогарифмічній формі:

$$\ln K = \ln B - E_{акт.}/RT .$$

Нехай $lnK = y$, $1/T = x$, тоді існує лінійна функція, яка графічно виражається прямою $y = a - bx$, де $a = \ln B$, $b = E_{акт.}/R$, тобто це рівняння матиме вигляд прямої з від'ємним кутовим коефіцієнтом:

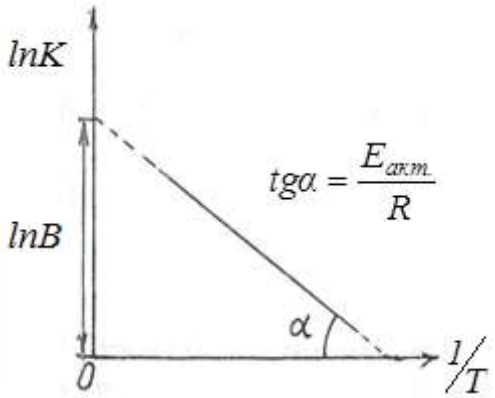
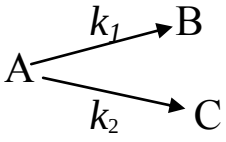


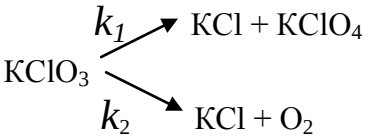
Рис. 2.10.6 – Графічний вираз рівняння Арреніуса

**2.10.5. Реакції з декількома активованими комплексами. Каталіз, його види.** Складнішою виникає ситуація для реакцій з декількома активованими комплексами. В основному їх поділяють на 2 типи:

а) ***паралельні реакції***, коли водночас утворюється декілька різних активованих комплексів і продуктів реакції, або схематично:




Приклад паралельної реакції – розклад бертолетової солі:




Кінетичне рівняння такої реакції враховує принцип незалежності: $\frac{dx}{dt} = k_1(a\text{-}x) + k_2(a\text{-}x)$. Отже, для паралельних реакцій у будь-який момент часу відношення концентрацій продуктів є сталим і визначається константами швидкостей елементарних реакцій: $\frac{[B]}{[C]} = \frac{k_1}{k_2}$. Швидкість такої реакції визначається швидкістю найшвидшої реакції з паралельних розгалужень.

б) ***послідовні (консекутивні) реакції*** – це реакції, що проходять через декілька стадій з послідовним утворенням кількох активованих комплексів та проміжних, здебільшого нестійких сполук за схемою:

$$A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C.$$

Швидкість визначається, навпаки, швидкістю найповільнішої із стадій реакції. Прикладом послідовних реакцій є ***каталітичні*** і ***ланцюгові*** реакції.

***Каталіз*** – це явище різкої зміни швидкості реакції під дією

спеціальної домішки – ***каталізатора,*** речовини, яка не входить до складу ні реагентів, ні продуктів реакції, тобто хімічно не змінюється у реакції.

***Слід пам'ятати, що каталізатор не може прискорити термодинамічно неможливу реакцію, коли:*** $\Delta G^{\circ}_{x.p.} > 0$ (**!**).

До того ж каталізатор не впливає на стан рівноваги, а лише прискорює його настання. Здебільшого, коли кажуть про каталіз, мають на увазі різке прискорення, тобто зростання швидкості реакції – це ***позитивний каталіз***, але є й випадки різкого уповільнення реакції під дією каталізатора – це ***негативний каталіз***, або ***інгібірування***, часто застосовується при захисті металів від корозії, масла від згіркнення, фарбників – від вицвітання, пластмас і каучуків – від деструкції тощо.

Розрізняють ***гомогенний каталіз***, коли і каталізатор, і реагенти складають одну гомогенну систему) і ***гетерогенний каталіз*** – випадок, коли каталізатор складає окрему від реагентів фазу, найчастіше – тверду (кристалічну). Прикладом гомогенного каталізу є реакція окиснення $SO_2$ (баштовий метод): $2SO_2 + O_2 \xrightarrow{NO_2} 2SO_3$,
а гетерогенного – та ж реакція у присутності твердого $V_2O_5$, Pt або $Ag_3VO_4$ або синтезу амоніаку на залізному каталізаторі.

Теорія гетерогенного каталізу детально ще не розроблена. Що стосується гомогенного каталізу, то він зумовлений утворенням нестійких проміжних сполук між каталізатором (позначка К) та одним із реагентів.

Напр., у реакції: $A + B \xrightarrow{E_{акт.}} AB$

І-ою стадією є взаємодія речовини з каталізатором: $A + K \xrightarrow{E_{акт.}^{1}} AK$
ІІ стадія: повернення каталізатора у початковий стан:

$$AK + B \xrightarrow{E_{акт.}^{2}} AB + K$$

Під дією каталізатора загальна енергія активації нібито роздрібнюється на декілька сходинок, оскільки $E_{акт.} > E_{акт.}^{1}$ (або $E_{акт.}^{2}$), внаслідок чого швидкість реакції різко зростає, *див.* рис. 2.10.7. При негативному каталізі, навпаки, $E_{акт.} < E_{акт.}^{1}$, що призводить до уповільнення реакції.

Рис. 2.10.7 – Порівняння енергій активації некаталітичної (1) і каталітичної (2) реакцій

Послідовними є також реакції іншого типу – ***ланцюгові***, хоча і в них є щось подібне каталізатору, точніше ***ініціатор*** – це не обов'язково речовина, його роль відіграє світло, УФ або йонізуюче випромінення, електричний розряд. Яскравим прикладом ланцюгових реакцій є взаємодія $H_2$ і $Cl_2$: $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$. У темряві при звичайній температурі реакція взагалі не відбувається, але при освітленні відбувається вибух.

Ланцюгова реакція складається з трьох основних стадій:

I. Ініціювання ланцюга (активування реакції): $Cl_2 \xrightarrow{h\nu} Cl\cdot + Cl\cdot$ (утворення вільних радикалів).

II. Продовження ланцюга: $\left.\begin{array}{l} Cl\cdot + H_2 \xrightarrow{E_{акт.}'} HCl + H\cdot \\ H\cdot + Cl_2 \xrightarrow{E_{акт.}''} HCl + Cl\cdot \end{array}\right\}$ елементарна ланка

і потім усе починається спочатку. З великої кількості таких ланок складається уся ланцюгова реакція.

III. Обрив ланцюга – реакції рекомбінації вільних радикалів:

$$H\cdot + H\cdot \rightarrow H_2; \qquad Cl\cdot + Cl\cdot \rightarrow Cl_2; \qquad H\cdot\cdot + Cl\cdot\cdot \rightarrow HCl.$$

Обрив в основному відбувається на інертних молекулах (Ar, $N_2$) або стінках реактора (посудини).

Дана реакція є прикладом нерозгалуженої ланцюгової реакції, оскільки кількість активних частинок на початку і в кінці ланки є сталою. Реакція горіння водню в кисні є прикладом розгалуженої ланцюгової реакції, оскільки кількість активних частинок (вільних радикалів) у ланці зростає: 1) $O_2 \xrightarrow{h\nu} 2\cdot O\cdot$ 2) $\cdot O\cdot + H_2 \rightarrow H\cdot + HO\cdot$ і т. д.

Взагалі дуже багато реакцій (полімеризації, розкладу) є ланцюговими.

Особливим прикладом паралельних реакцій є оборотні реакції, тобто які йдуть в один бік (пряма реакція), у протилежний бік (зворотна реакція), напр., $H_2 + I_2 \rightleftarrows 2HI$; ці реакції обговорювалися в темі «Хімічна рівновага».

Вважаючи, що обидві реакції є простими, запишемо для них кінетичні рівняння: $\upsilon_{пр} = k_{пр} c_{H_2} \cdot c_{I_2}$ і $\upsilon_{зв.} = k_{зв.} c^2_{HI}$

Загальна швидкість такої паралельної реакції дорівнює різниці між швидкостями прямої і зворотної реакцій:

$$\upsilon = \upsilon_{пр.} - \upsilon_{зв.} = k_{пр.} c_{H_2} \cdot c_{I_2} - k_{зв.} c^2_{HI},$$

оскільки концентрація реагентів ($H_2$, $I_2$) протягом часу реакції зменшується, то й швидкість прямої реакції теж зменшується; а оскільки концентрація продукту HI завдяки цьому зростає, то і швидкість зворотної реакції зростає, і врешті-решт вони стають рівними одна одній: $\upsilon_{пр} = \upsilon_{об.}$, тобто швидкість загальної реакції дорівнює 0 (цей стан зветься хімічною рівновагою), у цей момент: $k_{пр.} \cdot c_{H_2} \cdot c_{I_2} = k_{зв.} \cdot c^2_{HI}$ або з урахуванням позначень для концентрацій компонентів у стані рівноваги:

$k_{пр}\ H_2 \cdot I_2 = k_{зв.}\ HI^2$. Перетворимо цей запис: $\frac{k_{пр}}{k_{зв.}} = \frac{HI^2}{H_2 \cdot I_2}$, що є виразом константи хімічної рівноваги, тобто $K_c = \frac{k_{\text{пр}}}{k_{\text{зв.}}}$. Таке співвідношення суворо виконується лише для простих реакцій, з яких складається паралельна зворотна реакція.

## Лекція 11. Електрохімічні процеси

2.11.1. Окиснювально-відновні процеси.
2.11.2. Гальванічні елементи. Рівняння Нернста.
2.11.3. Корозія металів: види, захист.

**2.11.1. Окиснювально-відновні процеси** – це реакції, в яких відбувається перехід електронів від одного до іншого атома з наступною зміною валентного стану елементів. До них відносяться всі реакції заміщення, реакції розкладу або сполучення за участю хоча б однієї простої речовини, а також багато інших реакцій за участю складних речовин. Реакції такого типу є дуже розповсюдженими як у природі (дихання, фотосинтез, горіння, гниття, корозія металів), так і в технологічних процесах (металургія, електрохімічні виробництва, хімічний синтез тощо). Назва «окиснювально-відновні» реакції (ОВР) відома ще з часів А. Лавуаз'є, коли окисненням вважали приєднання кисню до речовини, а відновленням – віддачу (відрив) кисню з відтворенням речовини у попередній формі.

З точки зору електронної теорії, **процес окиснення** – це відрив електронів від атомів речовини, а **відновлення** – це приєднання електронів. Ці обидва процеси не можуть відбуватися один без іншого. Напр., у реакції: $H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$, відбувається відрив електронів від атомів Гідрогену (***окиснення***) і передача їх атомам Хлору (***відновлення***).

Речовина, що приймає електрони, називається ***окисником***, а та, що віддає електрони – ***відновником***. Відновник окиснюється, а окисник, навпаки, відновлюється. Взагалі, у більшості випадків повного відриву та приєднання електронів не відбувається (окрім реакцій за участю йонів), а лише йде перерозподіл щільності електронних хмар, як напр., поляризація зв'язку у молекулі HCl зі зсувом електронної пари до більш електронегативного Хлору: $H \rightarrow Cl$ або $H^{+\delta}$ **:**$Cl^{-\delta}$.

Важливим поняттям є ступінь окиснення (СтОк) – умовне число яке вказує, який заряд мав би той чи ін. атом у речовині за умов граничної поляризації всіх її зв'язків, зважаючи, що молекула загалом є електронейтральною. Отже, СтОк характеризує стан атомів у хімічних сполуках, але незважаючи на її формальність, ця величина є дуже корисною при розгляді сполук з різним типом хімічного зв'язку й особливо окиснювально-відновних процесів. Для визначення СтОк у речовині слід пам'ятати декілька правил: 1) СтОк простої речовини дорівнює нулю, напр., $\overset{0}{C}$, $\overset{0}{O}_2$,

$\overset{0}{Cu}$; 2) СтОк Оксигену в сполуках дорівнює –2, напр., $\overset{+2}{Fe}\,\overset{-2}{O}$, за винятком пероксидних сполук, де СтОк (О) = –1, напр., $\overset{+1}{H}_2\overset{-1}{O}_2$ та сполук із Флуором, де СтОк (О) = +2, напр., $\overset{+2}{O}\,\overset{-1}{F}_2$; 3) СтОк Гідрогену завжди дорівнює +1, напр., $\overset{+1}{H}_2\,\overset{-2}{O}$, крім гідридів металів, де СтОк (Н) = –1, напр., $\overset{+1}{Na}\,\overset{-1}{H}$; 4) СтОк Флуору завжди дорівнює –1, лужних металів – +1, лужно-земельних – +2; 5) алгебраїчна сума СтОк всіх атомів у сполуці, дорівнює нулеві, напр., для $\overset{+2}{Fe}\,\overset{+6}{S}\,\overset{-2}{O}_4$: $\sum[2 + 6 + (-2\times 4)] = 0$.

У сполуках розрахунок перемінного СтОк визначається на основі цих правил, наприклад, для $K_2CrO_4$ відомими є СтОк (К) = +1 і СтОк (О) = –2, тоді для находження СтОк Хрому складаємо рівняння:

$1\cdot 2 + x + (-2)\cdot 4 = 0$. Звідси: $x = 8 - 2$; $x = 6$. Відповідь: СтОк (Cr) = +6.

Усі речовини за своїми окиснювально-відновними властивостями поділяються на 3 групи:

1. Безумовні відновники. 2. Безумовні окисники. 3. Сполуки двоїстої природи.

До групи 1 відносяться всі метали (прості речовини), а також сполуки неметалів з **найнижчим** СтОк: СтОк (I) = –1; СтОк (S) = –2; СтОк (N) = –3.

До 2-ої групи відносяться Флуор і Оксиген (у формі простих речовин $F_2$ та $O_2$), а також сполуки, в яких елемент виявляє **найвищій** СтОк:

СтОк (Cl, Br, I) = +7; СтОк (S) = +6; СтОк (N) = +5; СтОк (Mn) = +7; СтОк (Cr) = +6, що відповідає номеру групи періодичної системи, в якій знаходиться елемент.

До групи 3 відносяться неметали у формі простих речовин (за винятком Флуору та Оксигену), а також сполуки, в яких елемент має проміжній СтОк, напр., СтОк (S) = +4; СтОк (N) = +2.

Для орієнтування у цих питаннях наведемо таблицю СтОк тих елементів, що найчастіше зустрічаються у реакціях окиснення-відновлення (у дужках – нестабільні СтОк):

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Cl (Br, I) | -1 | (+2) | +3 | (+4) | +5 | (+6) | +7 |
| S | -2 | 0 | (+2) | +4 | +6 | | |
| N | -3 | 0 | +1 | +2 | +3 | +4 | +5 |
| Cr | 0 | +2 | +3 | +6 | | | |
| Mn | 0 | +2 | (+3) | +4 | +6 | +7 | |
| Fe | 0 | +2 | +3 | (+6) | | | |

ОВР класифікують як:

- Міжмолекулярні, в яких окисник і відновник є різними речовинами, які можуть бути як простими, так і складними, напр.: $\underset{\text{відновник}}{2\overset{+0}{Zn}} + \underset{\text{окисник}}{\overset{0}{O}_2} = 2\overset{+2}{Zn}\overset{-2}{O}$.
- Внутрішньомолекулярні – такі, в яких окисник і відновник є атомами в одній і тій же молекулі, тобто атом з більшим значенням СтОк окиснює інший атом з меншим за величиною СтОк. Прикладом внутрішньомолеку-

лярної ОВР є: $2Na\overset{+5}{N}\overset{-2}{O}_3 = 2Na\overset{+3}{N}O_2 + \overset{0}{O}_2$, де в нітрат-іоні атоми N (СтОк +5) є окисниками, а атоми O (СтОк –2) є відновниками.

- Реакції диспропорціонування, або дисмутації – реакції, в яких один і той же елемент в молекулі реагенту є і окисником, і відновником. Зазвичай таким елементом є елемент у проміжному СтОк, оскільки тоді він може її і знижувати, і збільшувати, напр.: $\overset{0}{Cl}_2 + H_2O = H\overset{+1}{Cl}O + H\overset{-1}{Cl}$,

де $Cl_2$ (СтОк дорівнює нулю) є і відновником, і окисником одночасно, оскільки підвищує ступінь окиснення до +1 в сполуці HClO як відновник і знижує її до – 1 у HCl як окисник.

Перебіг окиснювально-відновної реакції залежить від природи окисника та відновника, середовища (pH), температури тощо.

Розглянемо окиснювально-відновні реакції за участю водних розчинів електролітів. Для таких реакцій важливо навчитися користуватися методом напівреакцій.

Напр., відбувається реакція між типовим окисником $KMnO_4$ та відновником HCl, про що можна судити зі значень СтОк (Mn) = +7 та СтОк (Cl) = –1. Розставимо СтОк атомів, що змінюються в процесі реакції:

$$K\underline{\overset{+7}{Mn}}O_4 + H\underline{\overset{-1}{Cl}} \rightarrow \underline{\overset{+2}{Mn}}Cl_2 + \underline{\overset{0}{Cl}}_2 + KCl + H_2O.$$

Напишемо рівняння у йонному вигляді та підкреслимо ті частини молекул, що безпосередньо беруть участь у процесі, тобто змінюють СтОк:

$$K^+ + \underline{MnO_4^-} + H^+ + \underline{Cl^-} \rightarrow \underline{Mn^{2+}} + 2Cl^- + \underline{Cl_2} + K^+ + Cl^- + H_2O.$$

Пишемо напівреакції йонів, до яких входять елементи, що змінюють СтОк, та вкажемо умови, за яких такий перехід можливий, тобто врахуємо кислотність або лужність середовища, у даному випадку присутність йонів $H^+$ (кисле), які допоможуть урівняти частини рівняння, і кількість електронів відданих або прийнятих елементом або йоном. За допомогою йонів $H^+$ (кисле середовище) і молекул $H_2O$ (тому, що реагенти у водному розчині) встановимо баланс атомів, а за допомогою електронів ($\bar{e}$) – баланс зарядів.

Кількість електронів, що бере участь у реакціях відновлення та окиснення, збалансуємо за допомогою коефіцієнтів, **ураховуючи заряд у правій частині рівнянь.** Далі, нагадаємо, що кількість відданих і прийнятих електронів є однаковою і помножимо перше рівняння на 2, а друге – на 5, щоб кількість відданих і прийнятих електронів в обох випадках дорівнювала 10:

$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ (відновлення) | 2

$2Cl^- - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2$ (окиснення) | 5

Перепишімо спочатку ліву частину <u>обох напівреакцій</u> (вже без електронів), потім після знака «рівно» їхню праву частину, ураховуючи в обох рівняннях множники, які ми проставили раніше після кожної напівреакції: $2MnO_4^- + 16H^+ + 10Cl^- = 2Mn^{2+} + 5Cl_2 + 8H_2O$.

Розставимо знайдені коефіцієнти послідовно в рівняння реакції у молекулярній формі: $2K\underline{MnO_4} + 16H\underline{Cl} = \underline{2Mn}Cl_2 + 5\underline{Cl_2} + 2KCl + 8H_2O$.

### 2.11.2. Гальванічні елементи. Рівняння Нернста.

У розділі хімії, який іменують електрохімією, теж вивчають ОВР, але в особливих умовах їх перебігу. Проведемо такий дослід: у розчин $CuSO_4$ введемо платівку або дріт з цинку, і ми побачимо, що вона починає вкриватися червоним шаром міді внаслідок ОВР: $Zn + CuSO_4 \rightarrow Cu + ZnSO_4$, де Zn є відновник, а $CuSO_4$ (конкретно – йон $Cu^{2+}$) – окисник.

Ця реакція йде самодовільно, оскільки для неї виконується основна термодинамічна умова $\Delta G_p < 0$. Але при цьому ніяка робота не виконується, і всі енергетичні зміни зводяться лише до виділення тепла ($\Delta H_{x.p.} < 0$), оскільки процеси окиснення і відновлення відбуваються в одній точці. Але можливо створити умови, за яких ці обидва процеси є розділеними у просторі, отже створити умови для передачі спрямованого руху частинок, тобто для виконання роботи (нагадаємо собі, що $W'_{макс} = -\Delta G_{x.p.}$).

Пристрій, у якому відбувається виконання електричної роботи через енергетичні зміни при окиснювально-відновній реакції називається ***гальванічним (електрохімічним) елементом***, і вивчається в електрохімії. Значний внесок у розвиток електрохімії внесли такі вчені як Л. Гальвані, Н. Вольта, М. Фарадей, Б. Якобі, М. Бекетов та ін.

Елемент Данієля-Якобі влаштований так: цинкову платівку вводять у розчин солі цинку $Zn(NO_3)_2$, а у розчин солі міді $Cu(NO_3)_2$ – мідну платівку. Посудини з розчинами сполучають за допомогою т. зв. електричного ключа – зігнутої скляної трубки з розчином $NaNO_3$ або $NH_4NO_3$, а платівки – дротом, перемикачем та вольтметром, *див*. рис. 2.11.8.

Отже, гальванічний елемент складається з двох електродів: електрод, на якому відбувається процес окиснення (Zn) є **анодом** (негативний електрод); електрод, на якому відбувається процес відновлення (Cu) є **катодом** (позитивний). **Увага!** Порівняй з класичним визначенням електродів. В елементі відбувається окиснення цинкової платівки: $Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$, причому йони $Zn^{2+}$ переходять до розчину, а електрони через зовнішній ланцюг виконують роботу, здійснюючи спрямований рух на мідну платівку, на якій йони міді відновлюються:

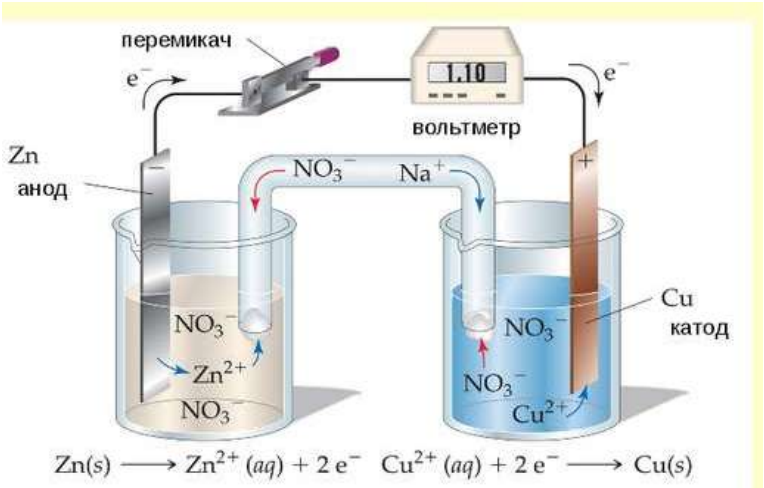



Рис. 2.11.8. – Схема елемента Данієля-Якобі

$$Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0.$$

Спрямований рух електронів фіксується вольтметром. Максимальна робота виконується тоді, коли процес відбувається з нескінченно малою швидкістю, а у випадку електричної – з нескінченно малою силою струму

Максимальна напруга гальванічного елемента, що відповідає оберненому протіканню реакції, яка в ньому відбувається, називається ***напругою***

***гальванічного елемента***, позначка ***ε*** (раніше застосовувався термін «електрорушійна сила» – ЕРС). Слід зазначити, що напруга гальванічного елемента визначається як різниця електродних потенціалів катода та анода:

$$\varepsilon = \varphi_к - \varphi_a.$$

Важливо навчитися записувати схему гальванічних елементів. З лівого боку зображають негативно заряджену платівку (електрод), з правого – позитивно заряджений електрод, тобто таким чином, щоб електрони перетікали з лівого (анода) на правий електрод (катод). Межу поділу «матеріал електрода – розчин електроліту» позначають вертикальною рискою, а межу двох електролітів – подвійною рискою. У розглянутому вище випадку, схема гальванічного елемента має вигляд:

Анод (–) Zn $\mid$ $ZnSO_4$ $\mid\mid$ $CuSO_4$ $\mid$ Cu (+) Катод.

У хімічних елементах природа матеріалу анода і катода є різною (цинк і мідь). Якщо ж джерелом струму є окиснювально-відновна реакція, що відбувається безпосередньо в розчині:

$$K_2Cr_2O_7 + FeSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3 + Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O,$$

то матимемо інший приклад хімічного гальванічного елемента – ***окиснювально-відновного***, схема якого має вигляд (платина слугує для передачі електронів): (–) Pt $\mid$ $FeSO_4$, $Fe_2(SO_4)_3$ $\mid\mid$ $K_2Cr_2O_7$, $Cr_2(SO_4)_3$, $H_2SO_4$ $\mid$ Pt (+).

Є гальванічні елементи, що мають спільний розчин електроліту – це гальванічні ***елементи утворення*** **(**тут вуглець С теж слугує як передавач електронів**):** (–) Cu $\mid$ $CuCl_2$ $\mid$ $Cl_2$ $\mid$ C (+).

У хімічному гальванічному елементі джерелом електричної роботи є хімічне перетворення електродів; в елементах ін. типу – це може бути хімічна природа і матеріалу електродів, і розчину електролітів, в які вони занурені. Різняться вони лише концентраціями, напр., розчинів, тому звуться ***концентраційними*** гальванічними елементами. Основним підсумком їх роботи є вирівнювання концентрації – або електродного матеріалу, або електроліту у розчині, що поділяє їх на 2 роди.

У **концентраційних елементів *першого роду*** відрізняються концентрації (для газових електродів – парціальні тиски) матеріалу електродів, *напр*.:

$$(-)\ Zn \mid ZnSO_4 \mid Zn\ (Hg)\ (+)$$
$$c_1 \quad > \quad c_2,$$

або для водневого електрода

$$(-)Pt \mid H_2 \mid H_2SO_4 \mid H_2 \mid Pt\ (+)$$
$$p_1 \quad > \quad p_2.$$

У випадку **концентраційних гальванічних елементів *другого роду*** відрізняються концентрації електроліту у розчині:

$$(-)Zn \mid ZnSO_4 \mid\mid ZnSO_4 \mid Zn\ (+)\ \text{або}$$
$$c_1 \quad < \quad c_2,$$
$$(-)Pt \mid H_2 \mid H_2SO_4 \mid\mid H_2SO_4 \mid H_2 \mid Pt\ (+)$$
$$c_1 \quad < \quad c_2$$

В обох випадках напруга гальванічного елемента визначається співвідношенням концентрацій (для газових електродів – парціальних тисків):

$$\varepsilon = \frac{RT}{2F}\cdot\ln\frac{c_1}{c_2} \qquad \varepsilon = \frac{RT}{2F}\cdot\ln\frac{p_1}{p_2}; \qquad \varepsilon = \frac{RT}{2F}\cdot\ln\frac{c_1}{c_2}$$

(I роду); (II роду, газовий елемент) (II роду, рідинний елемент).

Співвідношення швидкостей прямого процесу (перехід у розчин) та зворотного процесу (перехід у металеву фазу) визначається природою металу і розчинника, температурою та концентрацією. Якщо метал досить активний, а концентрація йонів металу у розчині не є надто великою, переважає прямий процес; у випадку малоактивного металу – зворотний.

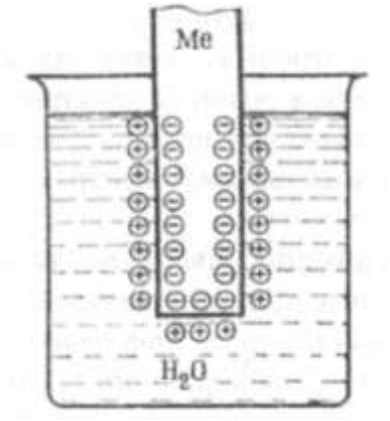


Рис. 2.11.9 – Утворення подвійного електричного шару на поверхні електрода

Оскільки платівка металу внаслідок виходу йонів у розчин заряджується негативно (надлишок електронів), то виникає електричне поле, що гальмує вихід йонів у розчин і впливає на хімічну рівновагу на межі «електрод – розчин електроліту». З часом на цій межі встановлюється електрохімічна рівновага з певним електродним потенціалом $\varphi$ . Фактично це є різниця потенціалів між матеріалом електрода та розчином електроліту, яка пов'язана з виникненням на межі поділу ***подвійного електричного шару***. В його зовнішньому просторі, що знаходиться з боку електроліту, розрізняють дві частини:

1. ***щільний шар*** завтовшки діаметра йона $Me^{z+}\cdot solv$ (*solv* – позначка йонів металу, що знаходяться у розчині).
2. ***дифузний шар*** (розмитий), *див*. рис. 3.15.10.

У щільному шарі потенціал змінюється різко за лінійною залежністю, а у дифузному – повільніше, за криволінійною (експоненційною) залежністю.

Зрозуміло, що електродний потенціал формується на межі поділу «матеріал електрода – розчин електроліту», де й відбувається процес відновлення або окиснення. Прямі досліди із застосуванням радіоізотопів довели, що при зануренні металевої платівки у розчин електроліту починається обмін йонами металу, що є у структурі металу $Me^{z+}$ і тими, що знаходяться у розчині солі – позначка *solv від англ. solvent*: $Me^{z+} \rightleftarrows Me^{z+}\cdot solv$. (електрони при цьому залишаються на платівці).

В.Ф. Нернст вивів основне рівняння електрохімії – рівняння електродного потенціалу, що відбиває залежність електродного потенціалу від концентрацій речовин, які беруть участь у електродних процесах, та температури, воно відоме як рівняння Нернста:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{2{,}3RT}{zF}\lg\frac{[Ox]}{[Red]},$$

де $\varphi^0$ – стандартний електродний потенціал, величина якого залежить від природи електрода, температури і не залежить від концентрації; $T$ – абсолютна температура; $z$ – число електронів; $R$ – газова стала (8,314 Дж/моль·К); $F$ – стала Фарадея (96500 Кл/моль); [Red] і [Ox] добутки концентрацій речовин, що беруть участь у відповідних напівреакціях у відновленій та окисненій формах, *відп*.

Через підрахунок числових значень і сталих формула змінює вигляд:

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{0{,}059}{z} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}.$$

У випадку металевого електрода: $\varphi_{Me^{z+}/Me} = \varphi^0_{Me^{z+}/Me} + \frac{RT}{zF} \ln c_{Me^{z+}}$.

Зрозуміло, що $\varphi^0_{Me^{z+}/Me} = \varphi$, якщо $c_{Me^{z+}} = 1$ моль/дм$^3$ (оскільки ln1 = 0).

У випадку неметалевого, напр., хлорного електрода: C │ $Cl_2$ │ $Cl^-$ маємо:

$$\varphi_{2Cl^-/Cl_2} = \varphi^0_{2Cl^-/Cl_2} + \frac{RT}{zF} \ln c^2_{Cl^-}$$

Металеві (включно з водневими) електроди, а також неметалеві електроди, у яких потенціал визначається лише однією рівновагою, іменують ***електродами першого роду***.

Існують також ***електроди другого роду***, потенціал яких визначається двома хімічними рівновагами. Здебільшого це металевий електрод, припустимо, зі срібла, вкритий шаром малорозчинної сполуки металу (припустимо, AgCl) і занурений у розчин електроліту із спільним до цієї солі аніоном (напр., HCl або KCl). Схема такого хлоросрібного (х/с) електрода така:

$$\text{Ag} \mid \text{AgCl} \mid \text{Cl}^- \text{ (HCl або KCl)}$$

метал ↔ осад ↔ розчин.

Оскільки по суті це металевий електрод, вираз його електродного потенціалу: $\varphi_{x/c} = \varphi^0_{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln c_{Ag^+}$.

Концентрація йонів $Ag^+$ визначається добутком розчинності (ДР) AgCl:

$$\text{ДР (AgCl)} = c_{Ag^+} \cdot c_{Cl^-}, \qquad \text{звідки:} \quad c_{Ag^+} = \frac{\text{ДР(AgCl)}}{c_{Cl^-}}.$$

Отже: $\varphi_{x/c} = \varphi^0_{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\text{ДР(AgCl)}}{c_{Cl^-}} = \varphi^0_{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln \text{ДР(AgCl)} - \frac{RT}{F} \ln c_{Cl^-}$.

Але ми знаємо, що ДР(AgCl) (як добуток розчинності взагалі) не залежить від концентрації йонів, тобто це стала для даної речовини величина, і тому можна вважати: $\varphi^0_{Ag/Ag^+} + \frac{RT}{F} \ln \text{ДР(AgCl)} = \varphi^0_{x/c}$.

У остаточному (кінцевому) результаті: $\varphi_{x/c} = \varphi^0_{x/c} - \frac{RT}{F} \ln c_{Cl^-}$, тобто потенціал електрода другого роду, як і неметалевий електрод, визначається концентрацією аніонів у розчині. Електроди другого роду легко створюються, мають дуже стабільний потенціал і тому часто застосовуються у електрохімічних (і не тільки) експериментах.

Але прикрість полягає у тому, що виміряти або якось іншим шляхом визначити абсолютне значення електродного потенціалу неможливо. Аби вирішити цю проблему, В. Нернст запропонував вважати за 0 потенціал стандартного водневого електрода (***нульового електрода***).

Нульовий водневий електрод складається з платинової платівки, що обмивається газоподібним воднем під парціальним тиском $p_{H_2}$ = 1 атм.,

зануреної у розчин кислоти з концентрацією йонів водню 1 моль/дм$^3$. Схема нульового електрода за умов $p_{H_2}$ = 1 атм., $c_{H^+}$ = 1 моль/дм$^3$, така: Pt $\vert$ $H_2$ $\vert$ $H^+$.

Тоді потенціал будь-якого електрода його не абсолютне, а відносне значення знаходять методом порівняння його з нульовим електродом Для цього складають гальванічний елемент, що містить нульовий та вимірюваний електрод і вимірюють напругу гальванічного елемента: $\varepsilon = \varphi_к - \varphi_a$. Якщо вимірюваний електрод є катодом, а нульовий – анодом, то $\varepsilon = \varphi_к = \varphi_i$, оскільки $\varphi_a = 0$. У протилежному варіанті, коли нульовий електрод є катодом: $\varepsilon = -\varphi_a = -\varphi_i$, оскільки $\varphi_к = 0$, або $\varphi_i = -\varepsilon$.

Таким чином нашому співвітчизнику М. Бекетову вдалося визначити електродні потенціали майже для всіх металів. Ряд стандартних електродних потенціалів металів він назвав ***рядом напруг металів***. Найбільш від'ємні значення $\varphi^0$ мають лужні (найактивніші) та лужноземельні метали ($\varphi^0_{Cs/Cs^+}$ = –3,1 В), а найбільш позитивні – благородні метали (Pt, Au, $\varphi^0_{Au/Au^+}$ = + 1,7 В). Отже, ряд напруг визначає окиснювально-відновні властивості металів у водних розчинах: чим меншим є $\varphi^0$, тим сильнішими є відновні властивості, чим більшим є $\varphi^0$, тим вони є меншими.

У достатньо повному вигляді наведемо ряд напруг Бекетова:

Li, Rb, K, Ra, Ba, Sr, Ca, Na, Ga, Mg, Se, Be, U, Al, Ti, Zr, Mn, V, Te, Zn, Cr, Fe, Cd, Tl, Co, Ni, In, Mo, Pb, Sn, **H**, Bi, Sb, Cu, Te, Ru, Hg, Ag, Pd, Pt, Au.

### 2.11.3. Корозія металів: види, захист

Корозією (*від лат. corrodar – гризти*). називають руйнування матеріалу під хімічною дією зовнішнього середовища Слід відрізняти корозію від ерозії, остання означає руйнування матеріалу під механічною дією зовнішніх факторів. Розглянемо окремий випадок корозії – корозію металів. Якщо корозія металу відбувається без участі розчину електроліту, то вона є ***хімічною***, а за участю розчинів електролітів – ***електрохімічною***.

В залежності від типу корозійних пошкоджень розрізняють такі типи корозії: рівномірна, місцева (плямами, точкова, пітінг), міжкристалічна, селективна тощо. Усі типи корозії є небезпечними і завдають значної шкоди народному господарству. Через корозію втрачається до 20% усієї річної виплавки чорних металів у світі.

Розглянемо детальніше механізм електрохімічної корозії. Досить давно було помічено, що дуже чисті метали (зокрема залізо) практично не піддаються корозії. З давніх часів в одному з храмів Індії стоїть залізний стовп, і на ньому немає жодної плями іржі. Справа у тім, що він виготовлений з надчистого заліза метеоритного походження. А вплив домішок на корозію можна підтвердити дослідом. Відомо, що гранула цинку, занурена у розчин HCl, одразу ж починає виділяти бульки водню внаслідок розчинення (нагадаю, що $\varphi^0_{Zn/Zn^{2+}}$= –0,76 В, тобто менше за 0, тому витісняє водень з розчину кислоти): $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$.

Але якщо взяти дуже чистий метал, то з ним нічого не відбувати-

меться. Дійсно, у перший момент реакція розпочинається, але потім припиняється через утворення на поверхні цинку подвійного електричного шару, який перешкоджає йонам $H^+$ сягати поверхні цинку (деяку роль відіграють також пухирці водню, що блокують поверхню металу).

Якщо ж торкнутися до гранули цинку мідною паличкою, почнеться бурхливе виділення водню – але на паличці! У чому ж справа? Цей дослід як раз демонструє наочно суть електрохімічної корозії металу. При контакті міді та цинку утворюється своєрідний гальванічний (короткозамкнений!) елемент, в якому більш активний цинк відіграє роль анода, а мідь – катода ($\varphi^0_{Cu/Cu^{2+}}$= + 0,34 В). На аноді відбувається окиснення цинку, а на міді – за рахунок електронів, що надходять з цинку – відновлення йонів водню:

$$\text{Анод (–) } Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$$

$$\downarrow$$

$$\text{Катод (+) } Cu \mid 2H^+ + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow \qquad (5)$$

Поверхня міді при цьому відіграє роль передавача електронів, але мідь, безпосередньо, не бере участі у відновленні.

Таким чином, ***електрохімічна корозія*** – це руйнування металу у розчині електроліту з утворенням працюючого гальваноелемента.

Отже, для перебігу електрохімічної корозії необхідними умовами є:

а) наявність металу з досить низьким електродним потенціалом;

б) контакт активного металу з малоактивним (у нашому випадку це Cu);

в) наявність розчину електроліту (в цьому прикладі – HCl), в який занурена пара неконтактуючих металів – т. зв. гальванопара;

г) наявність частинок (йонів, молекул), що відновлюються при корозії, цей процес є ***деполяризацією***, а сама речовина – ***деполяризатором***, або ***корозійним агентом***).

У природних умовах електрохімічної корозії піддаються корпуси суден, сталеві стовпи, башти, водопровідна система, гідротурбіни тощо.

Звідки ж виникають умови для корозії?

По-перше, більшість конструкційних матеріалів виготовляють на основі досить активних металів: алюмінію ($\varphi^0_{Al/Al^{3+}}$= –1,67 В), мангану ($\varphi^0_{Mn/Mn^{2+}}$= –1,5 В), хрому ($\varphi^0_{Cr/Cr^{3+}}$= –0,71 В) і, звичайно, головного конструкційного металу сучасності – заліза ($\varphi^0_{Fe/Fe^{2+}}$= –0,44 В).

Метали містять досить велику кількість домішок, у тому числі малоактивних металів: мідь, олово та неметалів: вуглець, силіцій. Це створює сприятливі умови для виникнення мікроскопічних гальванічних елементів (гальванопар $Me_1$–$Me_2$). Далі, внаслідок капілярної або поверхневої конденсації на поверхні будь-якої конструкції, навіть не зануреної у вологий ґрунт, при достатній вологості (> 65%) та повітрі виникає тонка плівка води. У ній розчиняються або вже присутні різні речовини, які або є електролітами (NaCl, $CaCl_2$ та ін. солі), або утворюють їх при розчиненні у воді:

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \rightleftarrows 2H^+ + CO_3^{2-},$$

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows 2H^+ + SO_3^{2-}$$

і навіть, особливо у промислових зонах: $SO_3 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_4 \rightleftarrows 2H^+ + SO_4^{2-}$, $NO_2 + O_2 + H_2O \rightleftarrows HNO_3 \rightleftarrows H^+ + NO_3^{2-}$. У воді розчиняються $O_2$, $N_2$ повітря.

Таким чином, складаються всі умови для електрохімічної корозії металу. В залежності від того, який корозійний агент відіграє основну роль, розрізняють два варіанти:

а) корозія з ***водневою деполяризацією***: деполяризатор – $H^+$ (*див*. схему 5);

б) корозія з ***кисневою деполяризацією*****:** деполяризатор – кисень $O_2$.

В останньому випадку схема деполяризації на катоді виглядає так:

$$\text{Катод} + \left| \; O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^- \right.$$

в) Іноді складаються умови, коли обидва деполяризатори $O_2$ і $H^+$ беруть участь у корозії, це електрохімічна корозія зі ***змішаною деполяризацією*****:** $\text{Катод} + \left| \; O_2 + 4H^+ + 4\bar{e} \rightarrow 2H_2O \right.$

Виникає питання – яких з двох різновидів корозії є небезпечнішим?

Для цього треба з'ясувати, які термодинамічні умови є необхідними для перебігу корозії. Основним термодинамічним критерієм є $\Delta G < 0$, або у випадку електрохімічної системи – напруга гальванопари: $\boldsymbol{\varepsilon = \varphi_к - \varphi_а > 0}$, тобто $\boldsymbol{\varphi_к > \varphi_а}$.

Оскільки кородує метал анода, а на катоді відбувається деполяризація, то звідси випливає, що потенціал кородуючого металу ($\varphi^0_{Me/Me^{z+}}$) має бути меншим за потенціал процесу деполяризації ($\varphi_{депол.}$). Якщо у першому наближенні вважати, що процес відбувається близько до рівноважного стану, то у випадку водневої деполяризації маємо рівняння Нернста:

$$\varphi_{депол} = \varphi_{H_2/2H^+} = \varphi^0_{H_2/2H^+} + \frac{RT}{F} \ln c(H^+),$$

або в не дуже кислому середовищі (pH ≤ 7) отримаємо $\varphi_{H_2/2H^+} = -0{,}413B$.

Тобто, корозії з водневою деполяризацією мають підлягати метали з $\varphi_{H_2/2H^+} \leq -0{,}413B$. Це метали, що у ряду напруг стоять лівіше за Cd, починаючи зі заліза. У більш кислому середовищі можливою стає корозія і менш активних металів, аж до олова і свинцю включно.

Якщо середовище є близьким до нейтрального (pH = pOH = 7), у випадку корозії з кисневою деполяризацією маємо дещо інший вираз: $\varphi_k = \varphi^0_{OH^-/O_2,H_2O} - \frac{RT}{F} \ln c_{OH^-} = \varphi^0_{OH^-/O_2,H_2O} + \frac{2{,}3RT}{F} pH$, коли $\varphi_к \approx +0{,}8$ В, і корозії мають підлягати всі метали з $\varphi^0_{Me/Me^{2+}} < 0{,}8$ В, а це майже всі метали із сріблом включно ($\varphi^0_{Ag/Ag^+} = +0{,}79$ В). Є ще один аспект цього явища. Корозія відбувається в короткозамкненому гальванічному елементі з певною швидкістю, розрахунки останньої показали, що швидкість корозії є тим більшою, чим більшою є різниця потенціалів процесу деполяризації та металу, що кородує. Тому для одного й того ж металу (напр., заліза) корозія з кисневою деполяризацією відбувається значно швидше, ніж з водневою.

Загальний підсумок з вищевикладеного: корозія з кисневою деполя-

ризацією є значно небезпечнішою, ніж з водневою. Тільки кілька металів групи Pt, Hg, Au є стійкими до корозії за звичайних умов. Тому в найстаріших археологічних знахідках зустрічаються лише золоті вироби і прикраси, зрідка – срібні, а мідні і бронзові є рідкісними.

Однак, виникає питання: чому метали, які більш активні, ніж залізо (Zn, Al, Cr, Mn), кородують не так сильно як Fe?

Пояснення в тому, що поверхня цих металів вкрита тонкою, але міцною еластичною та щільною плівкою оксиду, що перешкоджає корозії. Залізо, на жаль, такого «самозахисту» від корозії не має.

Розглянемо детальніше процес корозії заліза (а точніше, сталі, бо чистого заліза чорна металургія не виготовляє). Сталь – це стоп (гетерогенна система) заліза і дрібних кристалів графіту (модифікації вуглецю). У цій гальванопарі Fe відіграє роль анода, а графіт – катода. Найчастіше залізо піддається корозії з кисневою деполяризацією, схему якої можна подати наступним чином:

$$\text{Анод } (-) \qquad Fe - 2\bar{e} \rightarrow Fe^{2+} \qquad (6)$$

$$\text{Катод } (+)\ C \mid \quad O_2 + 2H_2O + 4\bar{e} \rightarrow 4OH^-. \qquad (7)$$

$$\text{Вторинні реакції:} \qquad Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2\downarrow, \qquad (8)$$

$$\text{далі:} \qquad 4Fe(OH)_2 + O_2 \rightarrow 4HFeO_2 + 2H_2O. \qquad (9)$$

У кінцевому підсумку утворюється залізна кислота $HFeO_2$, що є основним компонентом іржі – пухкої рудої речовини, що ніяк не захищає заліза.

Таким чином, для виробів та конструкцій зі сталі (звичайної вуглецевої) необхідний захист від електрохімічної корозії. Розрізняють три основні групи методів захисту: 1. Обробка корозійного середовища.

2. Ізолювання поверхні металу (метод покриттів).

3. Електрохімічні методи.

Розглянемо дещо детальніше кожну з груп методів.

***1. Обробка корозійного середовища.*** Обробка корозійного середовища є доцільною для замкнених середовищ: котли, системи нагріву тощо. Існує два варіанти: • ***деаерація***, тобто видалення повітря, у якому міститься небезпечний корозійний агент – кисень, розчинений у воді. Це досягається попереднім кип'ятінням, барботуванням азоту, застосуванням стружок з активних металів (магній, титан);

• ***інгібірування*** **–** додавання до технічної води речовин, що пасивують поверхню металу і різко уповільнюють процес корозії. Інгібітори бувають ***органічні,*** напр., ***аміносполуки*** та ***неорганічні***: фосфати, хромати, нітрати. Органічні – адсорбуються на активних ділянках поверхні металу, блокують ці ділянки, а неорганічні – створюють захисні поверхневі плівки.

***2. Метод покриттів*** у тому, що ізолюючи метал від корозійного впливу довкілля змащенням або фарбуванням, запобігають на певний час процесу корозії. Покриття бувають ***органічні, неорганічні*** та ***металеві.***

***а) органічні покриття*** – це смаження на період консервації або експлуатації внутрішніх деталей: лаки, фарби, полімерні покриття – всі вони базуються на утворенні на поверхні металу тонкої, але щільної плівки. На жаль, вони не мають значної механічної міцності і згодом руйнуються;

***б) неорганічні покриття*** є більш міцними і стійкими, ніж органічні. Прикладом нанесення неорганічних покрить є воронування сталей – нанесення на поверхню сталі міцної захисної оксидної плівки $Fe_3O_4$ чорного кольору, звідки і назва процесу; захист здійснюється шляхом витримки сталевого виробу у розтопленому окиснювальному середовищі ($NaOH + NaNO_3 + NaNO_2$). У випадку виробів з алюмінію поверхню обробляють методом електрохімічного окиснення – анодування. Іншим прикладом є ***фосфатування***, що полягає у нанесенні на поверхню металу захисного покриття з малорозчинного та стійкого фосфату $FePO_4$;

***в) металеві покриття.*** Для їх нанесення використовують як малоактивні і благородні метали, такі як Ag, Au, Pt та ін. (для найвідповідальніших деталей, годинників тощо), так і активні метали, що здатні до «самозахисту» за рахунок оксидної плівки на поверхні – Al, Zn, Sn, Cr, Ni. Способи нанесення покрить поділяють на високотемпературні: ***лудіння*** – покриття оловом, та ***цинкування*** заліза шляхом занурення у розплав Zn; ***напилення*** у вакуумі; ***плакирування*** – спільне прокатування та **електрохімічні** (гальванічні), що виконують методом електролізу. За електрохімічною ознакою, незалежно від способу нанесення, всі металеві покриття поділяють на ***анодні***, або ***безпечні*** та ***катодні***, або ***небезпечні***).

Анодні покриття роблять з металу, більш активного ніж залізо (Al, Zn, Mn), а катодне – з менш активного метала, ніж залізо (Cd, Sn, Au, Pt). Розглянемо різницю у поведінці цих типів металевих покрить на прикладі Zn (анодне) та Sn (катодне) покрить, до речі, залізо з відповідними покриттями зветься ***оцинкованим*** та ***лудованим***.

Непошкодженні покриття поводяться однаково. Але при пошкодженні вони починають відігравати різні електрохімічні ролі:

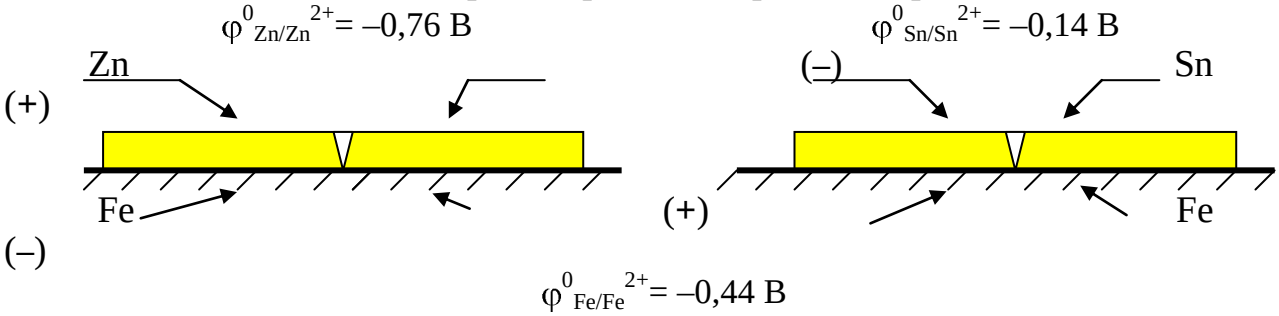



Рис. 2.11.10 – Ілюстрація безпечного та небезпечного покрить

Якщо волога з домішками потрапляє у місце пошкодження, то в обох випадках утворюється діючий гальванічний елемент. Різниця полягає у тому, що у першому випадку цинкове покриття відіграє роль анода, зрозуміло, що покриття кородує: $Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$, а на залізі (катоді) відбувається процес водневої деполяризації, і воно залишається майже неушкодженим (див. рівн. 5). Тому такі покриття надійно захищають сталевий виріб і звуться ***безпечними***.

Оборотна картина спостерігається у випадку покриття оловом:

покриття стає катодом (*див*. рівн. 5), а залізний виріб – анодом, за рахунок чого при пошкодженні олов'яного покриття різко посилюється корозія заліза (див. рівн. 6, 8, 9) через виникнення гальванопари. За таку «підступну» роль катодне покриття отримало назву ***небезпечне.***

***3. Електрохімічні методи*** базуються на принципі дії анодних покриттів. Є два основні варіанти:

- ***Катодний захист*** – від зовнішнього джерела струму на заземлену конструкцію подають негативний потенціал, а позитивний полюс заземлюють. При цьому робота мікрогальванопар у конструкції гальмується. За невеликими витратами електроенергії виграш для збереження металевих конструкцій є дуже значним.

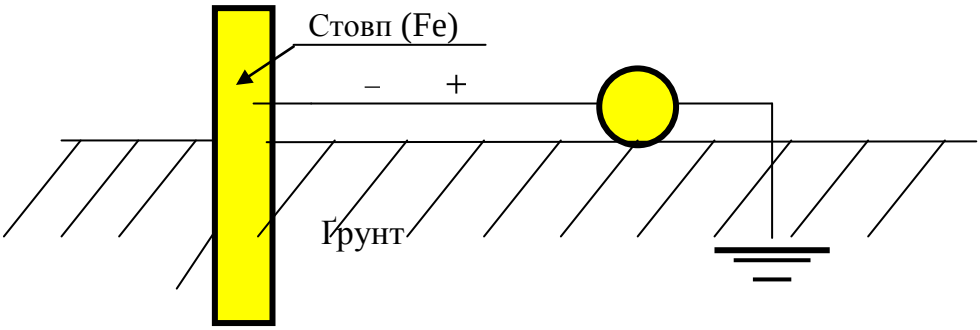



Рис. 2.11.11 – Електрохімічний метод захисту від корозії

- ***Протекторний захист*** – до конструкції приєднають платівки з активнішого металу, ніж залізо, це Zn, Mn, Mg та їх стопи – т. зв. протектори; утворюються гальванопари, в яких протектор відіграє роль анода і, кородуючи, захищає виріб із сталі.

## Лекція 12. Електроліз

2.12.1. Електроліз: визначення, види, закони.
2.12.2. Явища електродної поляризації.

Раніше розглядалися електрохімічні процеси, в яких хімічна енергія перетворювалася на електричну. Ці процеси, як ми вже знаємо, відбуваються самодовільно, $\Delta G < 0$. Якщо система (електрохімічна) не є ізольованою, логично припустити, що у ній можуть відбуватися і обернені процеси – несамодовільні, тобто такі, коли під дією електричного струму від зовнішнього джерела електричної енергії відбуватимуться хімічні процеси.

**2.12.1 Електроліз** – це сукупність хімічних процесів, що відбуваються на межі поділу електрод-електроліт (у розплаві або розчині) під дією постійного електричного струму від зовнішнього джерела електричної енергії. Оскільки цей процес є вимушеним (несамодовільним), для нього виконується нерівність $\Delta G > 0$, тобто явище супроводжується виконанням роботи проти внутрішніх сил системи.

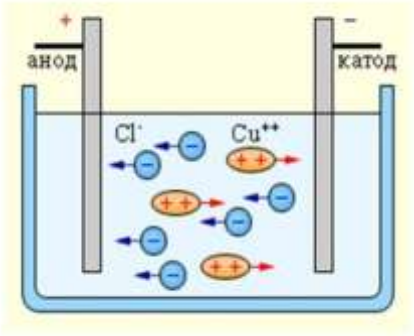


Рис. 2.12.12. Електроліз солі $CuCl_2$.

Розглянемо такий дослід.

У розчин $CuCl_2$ зануримо два електроди з хімічно інертного матеріалу (графіт або платина), і до одного з них приєднаємо негативний полюс зовнішнього джерела (він називається цього разу катод), а до другого – позитивний (анод). Почнеться спрямований рух електронів та йонів, оскільки $CuCl_2$ дисоціює за схемою:

$$CuCl_2 \rightleftarrows Cu^{2+} + 2Cl^-$$

Йони $Cu^{2+}$ рухаються до катода (–), а йони $Cl^-$ – до анода (+). Катод є постачальником електронів, і на ньому завжди відбуваються процеси відновлення, анод є поглиначем електронів, і на ньому ідуть процеси окиснення. У даному випадку схема процесів на **інертних** катоді та аноді матиме вигляд:

Катод (–) C $\mid$ $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$ (відновлення)

Анод (+) C $\mid$ $2Cl^- - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2$ (окиснення).

Процеси відбуватимуться іншим чином, якщо замість інертних узяти електроди з активного (по відношенню до даного електроліту) матеріалу, у даному випадку – з міді. При цьому катодний процес не зміниться, тільки у цьому випадку мідь виділятиметься не на графіті, а на міді:

Катод (–) Cu $\mid$ $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$

Анод (+) Cu $\mid$ $Cu - 2\bar{e} \rightarrow Cu^{2+}$

Суттєво зміниться анодний процес, а саме – замість виділення хлору відбуватиметься розчинення (електрохімічне) матеріалу електроду – міді.

Таким чином, слід розрізняти процеси електролізу з ***інертним*** та ***активним*** анодом. Кінцевим підсумком електролізу з інертними електродами є повне електрохімічне розкладання електроліту, а у випадку з активним електродами – перенос матеріалу з аноду на катод. Зрозуміло, і енергетичні витрати на проведення обох процесів мають суттєво відрізнятися.

При електролізі розчину або розплаву суміші електролітів (а вода теж є електроліт і може брати участь у електролізі) слід враховувати співвідношення потенціалів, при яких відбувається процес: на катоді, у першу чергу, розряджається катіон металу, електродний потенціал якого є найбільшим; на аноді, навпаки, розряджається аніон неметалу (або розчиняється метал), електродний потенціал якого є найменшим.

***Тобто, різниця потенціалів анода і катода має бути найменшою***:

$$\Delta\varphi = \varphi_a - \varphi_к = \Delta\varphi_{мін}.$$

Оскільки основний внесок у величину $\varphi$ вносить $\varphi^0$ (це не стосується розряду молекул $H_2O$), то для оцінки черговості розряду можна, у першому наближенні, скористатися рядом стандартних електродних потенціалів (рядом напруг). У випадках, коли при електролізі виділяються $H_2$ або $O_2$ слід враховувати значне відхилення $\varphi$ від $\varphi^0$ (pH = 7), а також ***перенапругу*** водню та кисню.

В результаті аналізу всіх цих факторів встановлено схеми електро-

лізу водних розчинів електролітів: кислот, лугів та розчинних солей.

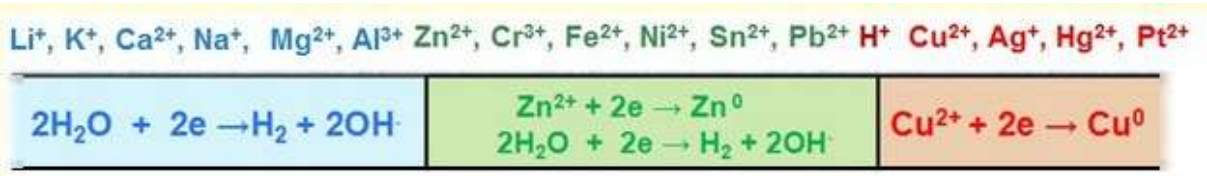
**а)** ***Катодні процеси*** У випадку розчинів солей досить малоактивних металів (Au [+1,7В] до Cd [–0,4В]) на катоді виділяється тільки метал.

У випадку розчинів солей активних металів (Ti [–1,63 В] Cs [–3,08 В]) метал на катоді не виділяється зовсім, а замість нього розряджаються молекули води і виділяється водень: (–) $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2 + 2OH^-$, а міжелектродний простір стає лужним (pH > 7).

І, нарешті, у випадку розчинів солей металів середньої активності (від Fe [–0,44 В] до Mn [–1,18 В]), спостерігається спільний розряд йонів металу і молекул води з виділенням як металу, так і водню:

$$(-)\ Me^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Me^0 \qquad \text{і} \qquad 2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$$

Співвідношення між ними залежить від багатьох факторів: концентрації та pH розчину, щільності струму, природи електрода й металу, температури.




Відновлення $H_2$, а не Me  Можливе виділення Me і $H_2$  Повне відновлення Me

б) ***Анодні процеси*** взагалі є складнішими для інтерпретації, внаслідок того, що основними продуктами електролізу є газоподібні або інші молекулярні речовини, що утруднює встановлення електрохімічної рівноваги. Тим не менш правила розряду аніонів встановлено.

У випадку безкисневих кислот HCl, HBr, HI, $H_2S$ (але не HF!) або розчинів їхніх солей на аноді відбувається розрядження самого аніона і виділення неметалу: (+) $A^{z-} - z\bar{e} \rightarrow A$, *напр.*, $S^{2-} - 2\bar{e} = S$.

Але у випадку кисневмісних кислот $H_2SO_4$, $HNO_3$, $H_2CO_3$ і HF, а також розчинів їхніх солей на катоді йде деполяризація йонів $H^+$, а аноді відбувається окиснення води і виділення кисню:

$$\text{Анод } (+)\ 2H_2O - 4\bar{e} \rightarrow O_2\uparrow + 4H^+,$$

в результаті чого анодний простір підкислюється (pH < 7).

При електролізі розчинів лугів відбуваються процеси:

К (–) $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$, А (+) $4OH^- - 4\bar{e} \rightarrow O_2\uparrow + 2H_2O$.

Процеси електролізу розплавів електролітів (солей і лугів) є дещо простішими у порівнянні з електролізом їх розчинів, оскільки відсутня вода. Напр., електроліз розплаву NaCl:

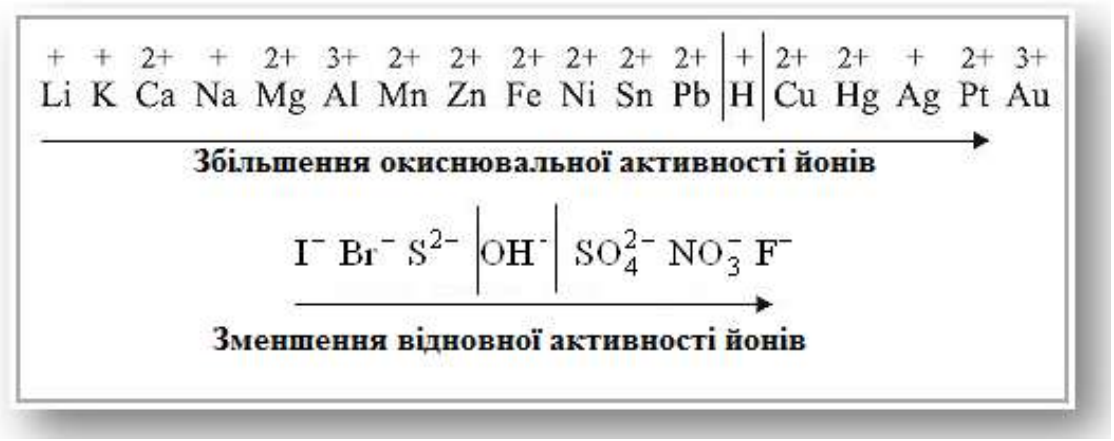
К (–) $Na^+ + \bar{e} \rightarrow Na$  А (+) $2Cl^- - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2$

або електроліз розплаву $Na_2SO_4$: К (–) $Na^+ + \bar{e} \rightarrow Na$

А (+) $2SO_4^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow S_2O_8^{2-}$.

**Висновки**: **1.** Електроліз водних розчинів **лугів**, **кисневмісних солей** і самої **води** зводиться до електролізу води.

**2.**




Кількісні **закони електролізу** були встановлені **М. Фарадеєм**.

**І закон**: ***маса речовини, що виділилася*** (або перетворилася) ***під час електролізу є прямо пропорційною кількості електрики, що проходить через розчин і не залежить від інших факторів*: $m_i = k_i Q$.**

де $k_i$ – електрохімічний еквівалент г/А·с, що залежить від природи розчину;

Q – кількість електрики, Кл.

Маса речовини, що виділилася при проходженні 1 Кл електрики, дорівнює молярній масі електрохімічного еквівалента.

**ІІ закон**: ***однакові кількості електрики перетворюють на електродах під час електролізу маси речовин, що відносяться між собою як їхні молярні маси еквівалентів*:**

$$m_1 : m_2 = M_{ек,1} : M_{ек,2},$$

де $M_{ек}$ – визначається як $M/z$ (z – число електронів, які беруть участь в електрохімічному процесі) або $\frac{m_1}{M_{ек,1}} = \frac{m_2}{M_{ек,2}}$, що означає $n_{ек,1} = n_{ек,2}$.

Іншими словами: ***однакові кількості електрики перетворюють рівні кількості речовини еквівалентів***.

Виведемо загальний, або об'єднаний закон Фарадея.

Оскільки $\frac{m_1}{m_2} = \frac{k_1 Q_1}{k_2 Q_2}$, і якщо $Q_1 = Q_2$, то $\frac{m_1}{m_2} = \frac{k_1}{k_2}$; але в свою чергу

$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{ек,1}}{M_{ек,2}}$, а значить, $\frac{k_1}{k_2} = \frac{M_{ек,1}}{M_{ек,2}}$, тоді $\frac{M_{ек,1}}{k_1} = \frac{M_{ек,2}}{k_2} = \cdots = \frac{M_{ек,i}}{k_i} = F$

$F$ – стала Фарадея. $F$ = 96500 К або 26,8 А·год.

Звідси: $k_i = \frac{M_{ек,i}}{F}$, тоді $m_i = \frac{M_{ек,i}}{F} \cdot Q = \frac{M}{z \cdot F} \cdot Q$.

Наприкінці при $Q = I \cdot t$, де $I$ – сила струму, А; $t$ – час проходження електрики, с; обидва закони поєднуються загальною формулою:

$m = \frac{M \cdot I \cdot t}{z \cdot F}$, що дозволяє визначити масу речовини, яка виділилася на електроді при електролізі, її еквівалент та ін. параметри процесу.

Для істинних розчинів або розплавів електролітів закони Фарадея мають абсолютний характер. Але в деяких випадках маса виділеної речовини видається меншою, ніж розраховано за законами Фарадея. Це пояснюється уявними порушеннями, основні причини яких є:

а) окрім основного процесу, наприклад виділення металу, іде побічний процес, наприклад виділення водню. Якщо урахувати і побічні продукти, крім основного, то ці порушення будуть усунені;

б) перебіг вторинних хімічних процесів після електролізу, що «з'їдають» продукти електролізу.

Наприклад, електроліз розчину NaCl проводять для отримання основних продуктів – лугу NaOH, хлору, а також водню. Схема електрохімічних процесів в гальванопарі: К (–) $2H_2O + 2\bar{e} \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$

А (+) $2Cl^- - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2\uparrow$.

Реакції вторинних хімічних процесів: $Na^+ + OH^- \rightarrow NaOH$;

$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl\uparrow$; $Cl_2 + NaOH \rightarrow NaCl + NaOCl + H_2O$.

Тому у хімічних виробництвах вводиться поняття виходу за струмом:

$$\eta_I = \frac{m_{практ}}{m_{теор}},$$

де $m_{теор}$ – маса речовини, що розрахована за законами Фарадея.

Зрозуміло, що $m_{практ.} \le m_{теор.}$, і тому $\eta \le 1$ .

### 2.12.2. Явища електродної поляризації

При електролізі через межу поділу «електрод-електроліт» проходить струм певної сили (тобто $I \neq 0$), і тому потенціали електродів відхиляються від рівноважних значень. Це явище носить назву ***електродна поляризація***. Вона має два різновиди: ***хімічна*** і ***концентраційна***.

Хімічна поляризація електродів відбувається внаслідок зміни хімічної природи електродів (утворення плівок сполук, нових речовин тощо) і найчастіше має місце при електролізі з інертними електродами. Напр., у розглянутому на самому початку прикладі електролізу розчину $CuCl_2$ з графітовими електродами змінюється їх природа: графітовий катод вкривається шаром міді, тобто фактично перетворюється на мідний, а анод перетворюється на хлорний. Таким чином, у процесі електролізу утворюється гальванічний елемент: (—)C | Cu | $CuCl_2$ | $Cl_2$ | C(+) з напругою спрямованою проти напруги зовнішнього джерела струму та приблизно рівною різниці стандартних електродних потенціалів**:** $U_p \approx \varphi^o_{2Cl^-/Cl_2} - \varphi^o_{Cu^{2+}/Cu}$.

Ця напруга називається ***напругою розкладу*** електроліту. Струм кінцевого значення починає проходити крізь систему лише за умови, коли напруга зовнішнього джерела перевищить напругу розкладу $U_{p.}$ Тому залежність сили струму від напруги має дещо інший вигляд, ніж за законом Ома для електронних провідників (металів):

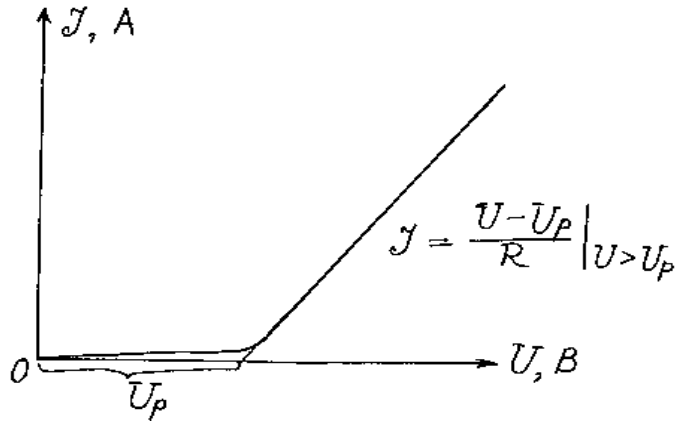


Рис. 2.12.13. Напруга розкладу для здійснення електролізу

При $U < U_{розкл.}$ сила струму є незначною, а залежність її від напруги є криволінійною (струм на ділянці ОА називається ***залишковим***, він обумовлений розрядом домішок). $U_{p.}$ визначають екстраполяцією лінійної ділянки залежності на вісь напруг. В усякому разі катодна поляризація призводить до зсуву електродного потенціалу у бік більш від'ємних значень, а анода – у бік більш додатних значень:

$$\varphi_к = \varphi_{к,р} - \Delta\varphi_к \qquad \text{та} \qquad \varphi_a = \varphi_{a,p} + \Delta\varphi_a,$$

де $\Delta\varphi_к$, $\Delta\varphi_a$ – катодна і анодна поляризація; $\varphi_{к,р}$, $\varphi_{a,p}$ – рівноважні потенціали катода і анода.

Дещо менші значення ***концентраційної*** поляризації, що в основному має місце при електролізі з активними електродами і пов'язана зі зміною концентрації йонів, що розряджаються у приелектродному просторі порівняно з їх концентрацією в об'ємі розчину електроліту.

Оскільки $c_к < c$, а $c_a > c$, то з рівняння Нернста:

$$\varphi_{Me/Me^{2+}} = \varphi^0_{Me/Me^{z+}} + \frac{RT}{zF}\ln c_{Me^{z+}},$$ випливає, що $\varphi_к < \varphi_{к,р}$, $\varphi_a > \varphi_{a,p}$.

Особливо велике значення, як ми вже зазначали, при електролізі водних розчинів має електродна поляризація при виділенні водню та кисню (цей випадок поляризації називають ***електродною перенапругою.*** Справа у тому, що процес електролітичного виділення $H_2$ або $O_2$ є багатостадійним: а) дифузія $H^+$, $H_2O$ або $OH^-$ до електрода;

б) розрядження йона або молекули, тобто приєднання або віддача електрона на електроді з утворенням атомів Н або О;

в) рекомбінація атомів із утворенням молекул:

$$O + O \rightarrow O_2 \text{ або } H + H \rightarrow H_2;$$

г) видалення водню або кисню з поверхні електрода.

Кожна з цих стадій відбувається досить повільно, що призводить до значної поляризації електрода.

Перенапруга залежить сильно від природи матеріалу електрода: так, для перенапруги виділення водню найвищі значення (у випадку Hg або Pb) сягають 1 В.

При одержанні водню методом електролізу перенапруга є шкідливою, оскільки призводить до перевитрат електроенергії. Навпаки, завдяки водневій перенапрузі, стає можливим отримання методом електролізу водних розчинів солей багатьох достатньо активних металів (до Mn включно).

Отже, ми підійшли до питання практичного застосування процесів електролізу. Серед них треба вказати такі, як: ***електроекстракція*** (виділення металів шляхом електролізу); ***гальваностегія*** – нанесення металевих покрить; ***гальванопластика*** – отримання виробів методом електролізу; ***електрорафінування*** – очищення металів від домішок, тощо.

### *Запитання до самоперевірки знань*

*Знайдіть правильну відповідь:*

1. **До термодинамічних функцій стану системи належать**:

А) тиск ($p$) і температура ($T$) Б) ентальпія ($H$), вільна енергія Гіббса ($G$)

В) маса ($m$) і об'єм ($V$) Г) стан рівноваги ($K_p$)

2. **Зсув рівноваги хімічної системи при збільшенні тиску в системі відбувається**

А) в напрямку ендотермічної реакції

Б) в напрямку більшої кількості (кількості молекул) газуватих речовин

В) без змін

Г) в напрямку меншої кількості (кількості молекул) газуватих речовин

3. **Термодинамічною умовою стану хімічної рівноваги є**

А) $\Delta H° > 0$ Б) $\Delta H° < 0$ В) $\Delta G° < 0$ Г) $\Delta G° = 0$

4. **Швидкість прямої гомогенної реакції: 2A + B = $A_2B$, відповідає формулі:** А) $v = [A_2B]$ Б) $v = K[2A]\cdot[B]$ В) $v = K[A]^2\cdot[B]$ Г) $v = K[A]\cdot[2B]$

5. **Серед перелічених процесів процеси відновлення – це**

А) $MnO_2 \rightarrow MnSO_4$ Б) $Cr(OH)_3 \rightarrow K_2CrO_4$

В) $K_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2(SO_4)_3\uparrow$ Г) $H_2S \rightarrow H_2SO_4$

6. **Визначить бік, в який зсунеться рівновага процесу:**

$2CO(г) \rightleftarrows CO_2(г) + C(т)$, $\Delta H°_р = -172{,}5$ кДж, через

А) посилення тиску – …; Б) зниження тиску – …;

В) нагрівання реакційної суміші – …; Г) зменшення температури –... .

7. Сформулюйте закони Фарадея і напишіть формулу об'єднаного закону.

8. Який пристрій називають гальванічним елементом?

9. В якому приладі процеси є самодовільними в електролізері або в гальванічному елементі?

10. Які процеси відбуваються на катоді – відновлення або окиснення?

11. Напишіть схему процесів електролізу розчину $Na_2SO_4$.

# РОЗДІЛ 3. КОЛОЇДНА ХІМІЯ

## Лекція 13. Введення у колоїдну хімію. Гетеродисперсні системи.

3.13.1. Колоїдна хімія: предмет, історія та значення у житті планети.
3.13.2. Гетеродисперсні системи: параметри, види класифікацій.
3.13.3. Методи одержання, молекулярно-кінетичні та оптичні властивості.
3.13.4. Явища електрофорезу та електроосмосу.

### 3.13.1. Колоїдна хімія: предмет, історія та значення у житті планети

Колоїдна хімія – це самостійна хімічна наука, яка вивчає гетеродисперсні системи, головним чином – високодисперсні, їхні властивості та процеси, що відбуваються в них або між ними, а також пояснює природні явища, що обумовлені існуванням цих систем.

Історично колоїдна хімія сформувалася як наука на початку XX ст., але важливіші досягнення, щодо її предмету, відносяться до XVIII та XIX ст. Видатні вчені, величезний внесок яких у становлення та розвиток колоїдної хімії як науки неможливо переоцінити, це Ловіц Т.Е., який встановив адсорбційну здатність вугілля ще в 1785 р., Ф. Сельмі, з його ранніми роботами колоїдних розчинів (1845 р.), Ф.Ф, Рейсс, який є першовідкривачем явищ електроосмосу та електрофорезу (1809 р.), Т. Грем, що вивчав дифузію розчинів крізь пергаментні перетинки і ввів поняття «колоїд» – клеєподібна речовина (1861 р.). Слід назвати прізвища професорів Київського та Новоросійського університетів Борисова І.Г., який вивчав колоїдні розчини рослинних та тваринних організмів (1869 р.) та Шведова Ф.Н. – дослідника структурно-механічних властивостей гетеродисперсних систем (1889 р.). До видатних імен хіміків-колоїдників відносяться Смолуховський, Дюкло, Траубе, Шишковський, Ейнштейн, Гуревич, Ребіндер, Песков, Дерябін.

Нанотехнології

**ОБ'ЄКТ** вивчення колоїдної хімії: **<u>гетеродисперсні системи</u>**. Коротко їх важливість оцінюється афоризмами великих вчених: «Без води, повітря, гірських порід не існувала б жива планета – наш спільний дім – Земля», «Без колоїдів клітин немає живих організмів», «Без дисперсних систем немає їжі на Землі» та ілюстрації їх повсюдності в природі (туман, смог, пил, ранкова димка, поверхневі води, кров, молоко, сонячний вітер, білок, протоплазма і т. д.) та поширеності в народному господарстві: фармація, харчова та легка промисловості, радіоелектроніка, нанотехнології, медицина, внесення добрив, пестицидів та застосування аерозолів у сільському господарстві, емульсії, фарби, будівельні матеріали (гіпс, крейда, вапно), нанотехнології і т.д.

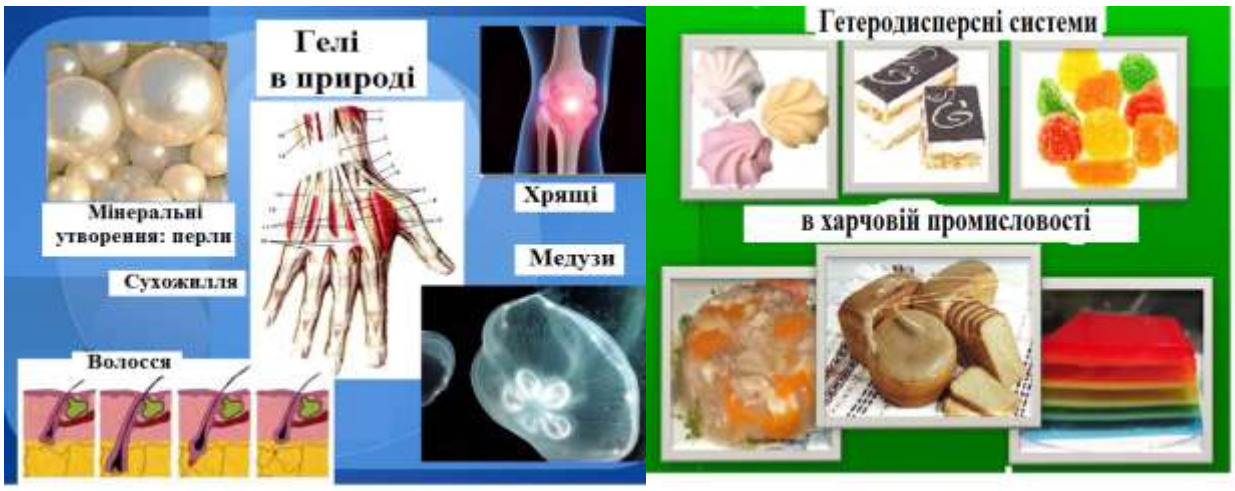



Рис. 3.13.1 – Гетеродисперсні системи в природі та житті

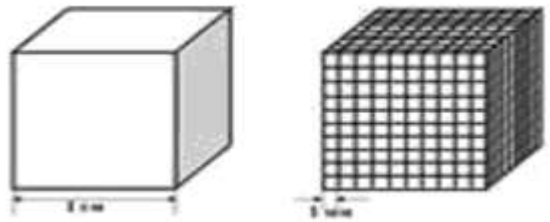
### 3.13.2. Гетеродисперсні системи: параметри, види класифікацій

**3.13.2.1. Параметри. Дисперсність** (*від англ. disperse – розсіюватися, розпорошуватися*) – це роздрібненість фази на частинки мікро- або ультрамікророзмірів зі зберіганням ними поверхні розділу.

Основні параметри гетеродисперсних систем: 1. Розмір частинок дисперсної фази, їхній **діаметр** – ***d***. 2. **Ступінь дисперсності**: $D\ (\delta) = \frac{1}{d}$.

3. **Питома поверхня:** $s^* = \frac{S}{V}$, де $S$ і $V$ – площа поверхні та об'єм частинок дисперсної фази.

Збільшення площі поверхні при подрібненні наведено на рис. 3.13.2:



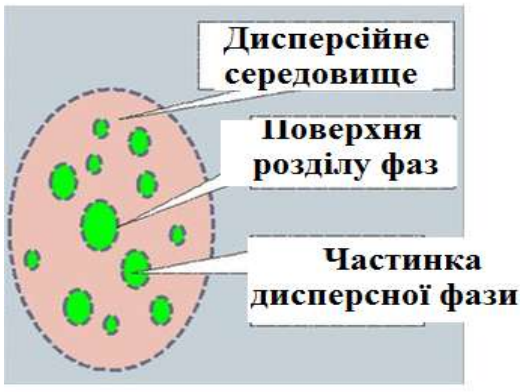
Довжина ребра куба 1 м, площа поверхні - 6 м$^2$

Площа поверхні кубиків при довжині ребра 0,1 м 60 м$^2$

| Довжина ребра куба | Площа поверхні $S_{поверхні}$ |
|---|---|
| 0,1 м | 60 м$^2$ |
| 0,01 м (1 см) | 600 м$^2$ |
| 0,001 м (0,1 см) | 60 000 м$^2$ |
| 1 мкм ($10^{-6}$ м) | 6 000 000 м$^2$, тобто збільшення у 1 000 000 разів. |

Рис. 3.13.2 – Ілюстрація збільшення площі поверхні при подрібненні частинок дисперсної фази

**Гетеродисперсні системи** – це багатокомпонентні або, як мінімум, двокомпонентні системи, в яких одна речовина – **дисперсна фаза**, у вигляді дрібних частинок різного агрегатного стану рівномірно розподілена в об'ємі іншої – **дисперсійного середовища** – однорідній безперервній фазі, що також може бути у різних агрегатних станах.



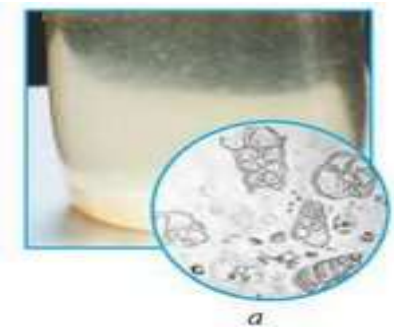
**3.13.2.2. Види класифікацій гетеродисперсних систем.** Існує декілька способів класифікувати дисперсні системи. Наведемо деякі з них.

**Класифікація гетеродисперсних систем за агрегатним станом дисперсної фази та дисперсійного середовища**

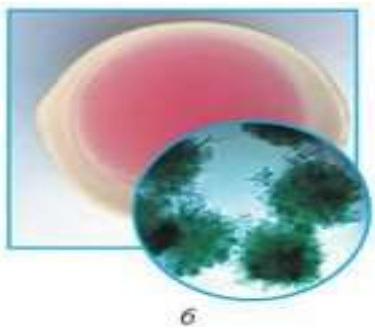
| **Тип системи за дисперсійним середовищем** (ДС) | **Дисперсна фаза (ДФ)** | **Позначення системи ДФ/ДС** | **Приклад системи в природі або речовин штучного походження** |
|---|---|---|---|
| **1** | **2** | **3** | **4** |
| Аерозолі (газове середовище, Г) | Газова | Г/Г | Суміш газів, через відсутність поверхні розділу це гомогенна система і не є дисперсною, приклад: чисте повітря. |
| | Рідка | Р/Г | Туман, морська димка, хмари |
| | Тверда | Т/Г | Дими, пил, смог |
| Ліозолі (рідке середовище, Р) | Газова | Г/Р | Піни (протипожежна, морська, мильна, будівельна), збиті вершки, мінеральна газована вода, шампанське, розпилюючи дезодоранти і парфуми |
| | Рідка | Р/Р | Емульсії, креми, нафта, молоко, кров, сік рослин каучуконосів, протоплазма живих клітин, майонез. |
| | Тверда | Т/Р | Дисперговані метали у воді, синтетичні латекси, суспензії, цементний розчин, бетон. |
| Системи з твердим середовищем (Т) | Газова | Г/Т | Пемза, вулканічні туфи, морська губка, сиве волосся, пінопласти, мікропористі ебоніти і гуми, поролон. |
| | Рідка | Р/Т | Капілярні системи, опал, солі-кристалогідрати, природні матеріали з рідкими включеннями, нітроцелюлоза, перли, гелі: желе, холодець, джеми, нервові, хрящові та м’язові тканини, волосся. |
| | Тверда | Т/Т | Мінерали (малахіт, мармур, агат), сплави, чавун, сталь, кольорове скло, кришталь. |

**Класифікація систем за розміром частинок ДФ та властивості, що дозволяють розрізнювати розчини різного ступеня дисперсності**

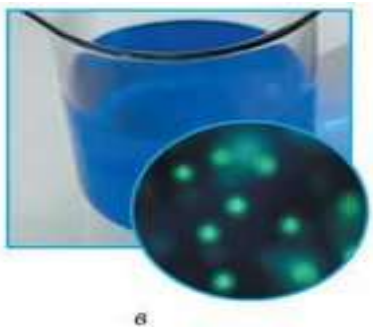
| **Грубодисперсні та мікрогетерогенні** | **Колоїдні (ультрамікрогетерогенні)** | **Істинні розчини (молекулярні, йонні)** |
|---|---|---|
| **Р о з м і р ч а с т и н о к д и с п е р с н о ї ф а з и** | | |
| Понад $10^{-5}$ м і $10^{-7} – 10^{-5}$ м | $10^{-9} – 10^{-7}$ м (1-100 нм) | $< 10^{-9}$ м |
| Зависі мікроорганізмів, еритроцитів, глини | Туман, молоко, желе, перлини, майонез | Розчини електролітів |
| Гетерогенні | Гетерогенні | Гомогенні |
| Частинки видні в звичайний мікроскоп і навіть неозброєним оком | Частинки видні в електронний ультрамікроскоп | Частинки не видні у сучасні мікроскопи |
| Нестійкі кінетично і термодинамічно, оскільки $\Delta G > 0$ $G_{гетерог. сист.} > G_{Д.Ф.} + G_{Д.С.}$ | Відносно стійкі кінетично | Стійкі кінетично і термодинамічно |
| Швидко осідають і старіють, легко руйнуються | Помітно не осідають, але з часом старіють | Не осідають і не старіють |
| Непрозорі, каламутні, відбивають світло | Прозорі, опалесціюють, розсіюють світло, проявляють ефект Тіндаля | Прозорі, не опалесціюють |
| Частинки не проходять крізь паперовий фільтр | Частинки затримуються тільки ультрафільтрами | Частинки проходять крізь будь-які фільтри |


а

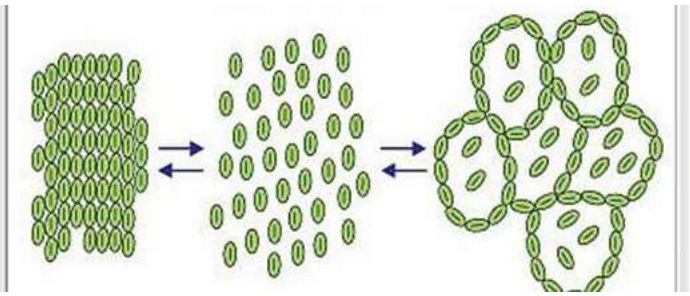
Грубодисперсна система: завись крейди у воді


б

Колоїдна система: золь золота у воді


в

Істинний розчин: розчин мідного купоросу



Твердий колоїд Ліозоль Гель

**За структурно-механічними властивостями** дисперсні системи поділяють на **ліозолі** (кров, туман, золь желатину) з рухливою дисперсною фазою і несполученими між собою частинками; зв’язнодисперсні

системи – студні, гелі (гель желатину) з нерухливою дисперсною фазою, яка утворює сітку з дисперсійним середовищем (ДС) всередині її каркасу; висушуванням гель перетворюється на твердий колоїд, в якому каркас ущільняється, об'єм ДС зменшується (сухий желатин).

**Класифікація за міжфазною взаємодією**

**Ліофільні** (*від грецьк. lyo – розчиняю і phileo – люблю*) – характерна сильна взаємодія фази і середовища, сухий залишок здатний самодовільно диспергувати в дисперсійному середовищі та містити велику кількість розчинника.

Якщо ДС – вода, тоді розчини класифікують як **гідрофільні.**

**Ліофобні** (*від грецьк. lyo – розчиняю і phobos – страх*) – характерна слабка взаємодія фази і середовища, осідають у вигляді порошків. Не забирають із собою воду, не відбувається самодовільного диспергування сухого залишку в ДС. У випадку водного ДС розчини класифікуються як **гідрофобні.**

**Гідрофільний розчин білка**

**Гідрофобна емульсія масла**

### 3.13.3. Методи одержання, молекулярно-кінетичні та оптичні властивості

**3.13.3.1. Методи.** Зрозуміло, що для того щоб одержати дисперсну систему необхідно або розпорошувати речовину до частинок потрібного ступеня дисперсності, або, навпаки, об'єднати частинки молекулярного роздрібнення до крупних агрегатів. Саме такі 2 види методів і існують.

1. **Дисперсійні** (через роздрібнення крупних частинок до розмірів ультрамікрогенного ступеня дисперсності):

а) механічне подрібнення до частинок відповідного розміру (шарові млини, колоїдні млини, ультразвукові хвилі. Застосування стабілізаторів проти злипання частинок);

б) електричне розпилювання;

в) пептизація – це спосіб одержання колоїдів за умов, що нерозчинні осади переходять до колоїдних розчинів під дією спеціальних речовин.

**Історія створення методу.** Оскільки вперше метод здійснили біохіміки, які одержали розчин пептидів шляхом розщеплення довгих полімерних молекул білків під дією ферменту пепсину, то цей метод отримав назву пептизації.

2. **Конденсаційні** (через злипання частинок молекулярних розмірів):

а) хімічна конденсація: реакції окиснення-відновлення, обміну, гідролізу;

б) фізична конденсація: заміна розчинника, конденсація в електричній дузі, *див.* рис. 3.13.3.

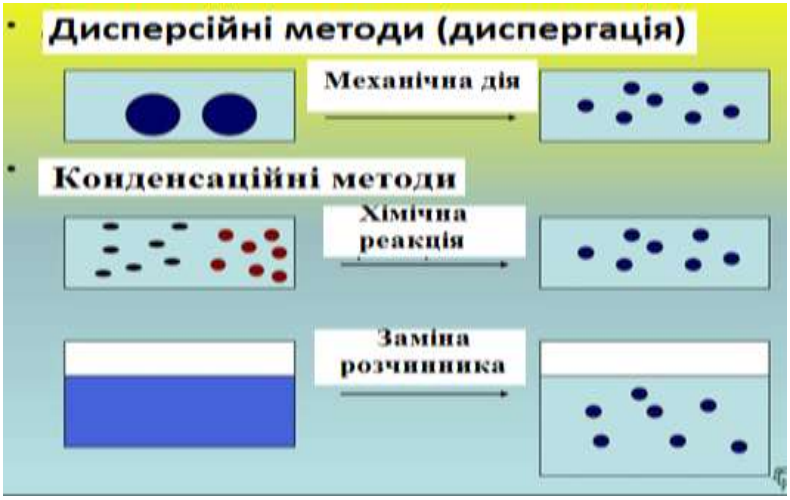


Рис. 3.13.3 – Наочна ілюстрація методів одержання колоїдних систем

**3.13.3.2. Молекулярно-кінетичні властивості** колоїдних розчинів дуже цікаві, спричиняються тепловим рухом частинок фази у ДС. У порівнянні з істинними розчинами вони значно слабкіші, що пояснюється більшими розмірами колоїдних частинок. Розглянемо їх послідовно:

а) **броунівський рух** – безперервний хаотичний рух частинок ДФ під ударами молекул ДС. Рух спостерігається в ультрамікроскоп;

б) через броунівський рух є можливим процес вирівнювання концентрації розчину – це явище **дифузії**. Коефіцієнт дифузії колоїдних розчинів, який вперше визначив А. Ейнштейн, значно менший, ніж у істинних розчинів, що теж пояснюється більшими розмірами колоїдних частинок;

в) **седиментація** – осадження ДФ під дією сил тяжіння, явище протилежне дифузії, залежить від багатьох факторів: розмірів частинок ДФ, в'язкості ДС, швидкості дифузії;

г) **осмотичний тиск** визначається за законом Вант-Гоффа для розведених розчинів за формулою: $p = c_M \cdot RT$, і пропорційний молярній концентрації. Оскільки об'єм і маса колоїдних частинок більші, ніж ті ж параметри у молекул істинних розчинів при однакових концентраціях, то й частинок у колоїдних розчинах буде менше, тому і осмотичний тиск в багато разів менший.

**Оптичні властивості** теж мають особливості у колоїдних розчинів:

а) колоїдні розчини прозорі й визначити різницю між ними та істинними розчинами трудно. Однак це можна зробити за оптичним ефектом колоїдів, який за іменами своїх першовідкривачів називають **ефектом Фарадея-Тіндаля.** Колоїдні системи мають унікальні оптичні властивості – вони здатні розсіювати світло, тобто світло при сутичці з колоїдною частинкою змінює напрямок – розсіюється. Якщо у темряві крізь колоїдний розчин (з частинками від 1–100 нм) пропустити яскравий промінь світла, то буде спостерігатися світлова доріжка – конус Фарадея-Тіндаля, *див*. рис. 3.13.4;

б) Також внаслідок розсіюванням світла колоїдні розчини опалесціюють. **Опалесценція** – це ніжно-блакитнувате об'ємне світіння розчину;

в) Частину падаючого світла колоїдні розчини вибірково поглинають, що приводить до різноманітного яскравого їх забарвлення. Більш того, колоїдні розчини одного і того ж складу мають різні кольори через різний ступінь дисперсності частинок. *Напр*., грубодисперсний золь золота має синє забарвлення, золь з підвищеною дисперсністю – фіолетовий, високодисперсний стан золю відрізняється яскраво-червоним кольором.

Рис. 3.13.4 – Ефект Фарадея-Тіндаля

### 3.13.4. Явища електрофорезу та електроосмосу

Явища відносного руху фаз уздовж поверхні поділу, спричинені зовнішнім електричним полем, називаються електрокінетичними явищами. До них відносяться: **1. Електрофорез** – рух заряджених колоїдних частинок дисперсної фази у рідкому дисперсійному середовищі під дією зовнішнього електричного поля за напрямом до протилежно зарядженого електрода.

У мокру глину вміщуються дві заповнені водою скляні трубки, з вмонтованими електродами, до яких прикладається зовнішнє електричне поле. У трубці з анодом з'являється завись частинок глини, що рухаються до аноду, див. рис. 3.13.5: частинки глини заряджені негативно.

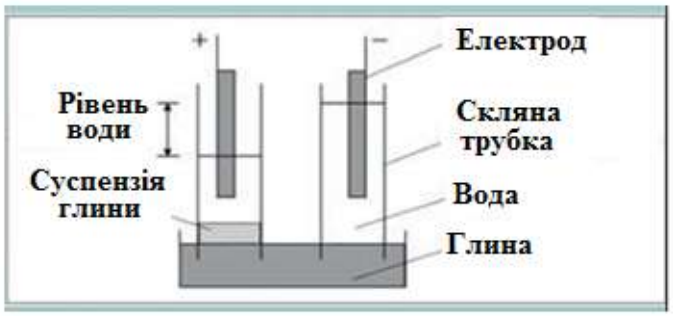
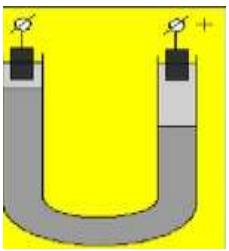



Рис. 3.13.5 – Демонстрація явища електрофорезу

**2. Електроосмос** – рух дисперсійного середовища під дією зовнішнього електричного поля у напрямку до електрода, зарядженого однаково з частинками дисперсної фази, за умов її нерухомості. Пристрій відображає підйом рідини у катодному просторі:



Першовідкривач електрофорезу та електроосмосу – професор Московського університету **Ф.Ф. Рейсс** (1808 р.).

3. **Потенціал протікання (ефект Квінке)** – це утворення різниці потенціалів при русі дисперсійного середовища.

4. **Потенціал осідання (або седиментації, ефект Дорна) –** це різниця потенціалів, що виникає при осіданні частинок дисперсної фази.

Обидва ефекти демонструються приборами, *див*. рис. 3.13.6, де фік-

сується А) поява електричного струму (потенціал протікання) при русі ДС відносно нерухливої пористої перетинки; Б) за умов руху частинок ДФ, що висипають у ДС з лійки за умов нерухливої рідинної фази – ефект Дорна.

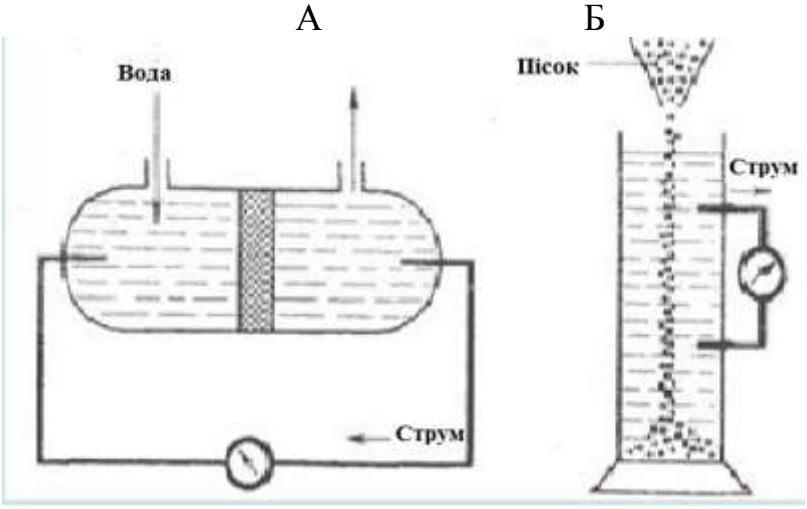



Рис. 3.13.6 – Потенціал протікання (А) і потенціал осідання (Б)

## Лекція 14. Поверхневі явища

3.14.1. Поверхнева енергія та поверхневий натяг.
3.14.2. Явище адсорбції.
3.14.3. Ефект змочування.

### 3.14.1. Поверхнева енергія та поверхневий натяг

**Поверхневі явища** – процеси, що відбуваються на межі розділу фаз, внаслідок особливого енергетичного стану частинок поверхневого шару. Вони є значущими в гетеродисперсних системах, що мають велику поверхню поділу фаз. Між дисперсною фазою і дисперсійним середовищем існує

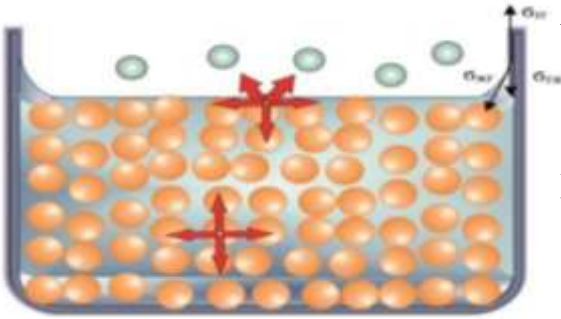
**поверхня розділу**, яка має надлишок вільної поверхневої енергії. **Поверхнева енергія** (позначка $G_S$) – різниця середньої енергії частинки, що знаходиться на поверхні, і частинки, яка знаходиться в об'ємі фази, помножена на число частинок $N_S$ на поверхні: $\boldsymbol{G_S = (\sigma_S - \sigma_V)\cdot N_S}$.

Як вона виникає? Для глибинної молекули обох фаз сили міжмолекулярної взаємодії її з такими ж оточуючими її молекулами рідини є однаковими та їхня рівнодіюча дорівнює нулю. Для поверхневих молекул сили міжмолекулярної взаємодії з такими ж молекулами своєї фази вище, ніж з молекулами газової фази на площі розділу ($S$) з контактуючою фазою.

• Тому рівнодіюча цих сил спрямована углиб рідкої фази, а поверхневі молекули мають надлишкову поверхневу енергію – поверхневу вільну енергію Гіббса: $\boldsymbol{G_S = \sigma\cdot S}$.

• Така ситуація приводить до виникнення **поверхневого натягу**, по-

значка σ – це питома вільна енергія поверхні розділу: $\boldsymbol{\sigma = \frac{dG}{dS}}$, Дж/м$^2$.



Якщо **σ** не залежить від величини поверхні, то: $\Delta \boldsymbol{G_S} = \boldsymbol{\sigma \cdot \Delta S}$. Оскільки самодовільними є процеси, в яких $\Delta \boldsymbol{G} \rightarrow \boldsymbol{G_{min}}$, $\Delta \boldsymbol{G} < \boldsymbol{0}$, то на поверхні розділу фаз самодовільно відбуваються процеси, що зменшують поверхневу вільну енергію.

Поверхневий натяг визначається різними факторами: природою межі розділу фаз, температурними умовами, наявністю домішок тощо. Чим сильніше розрізняються фази, тим більшим є поверхневий натяг. Отже, найбільшими величинами **σ** відзначаються речовини з ковалентною структурою, а також *d*-метали (до 1 Дж/м$^2$), дещо менші значення **σ** мають речовини з йонною кристалічною структурою та *s*- і *p*-метали (0,1–0,3 Дж/м$^2$), найнижчі **σ** (до 0,1 Дж/м$^2$) – речовини з молекулярною структурою.

Щодо залежності від температури, то чим вона є вищою, тим меншим є поверхневий натяг через зменшення міжчастинкових взаємодій у рідині та посилення взаємодій у газовій фазі внаслідок підвищення пружності пари.

Це відбивається рівнянням Рамзая-Шилдза: $\boldsymbol{\sigma = c(T_{кр.} - T - \delta)}$,
де $c$, $T_{кр.}$, δ – сталі для даної речовини; $T_{кр.}$ – критична температура, при якій зникає відмінність між рідиною і парою.

При підвищенні температури поверхнева ентропія є позитивною, тобто поверхневий шар стає невпорядкованим, порівняно з об'ємною частиною конденсованої фази.

За здатністю впливати на величину **σ** розчинні речовини поділяють таким чином: а) **поверхнево-активні речовини** (ПАР) – такі, що різко знижують поверхневий натяг і ΔG. Це здебільшого органічні сполуки дифільної природи, що складаються з неполярного хвоста та полярної голови RX. Їхні молекули мають сильнополярне угруповання (X – полярна голова) та неполярний вуглеводневий залишок (R – хвіст); роль X відіграють полярні функціональні групи: –OH, >C=O, –COOH, –$NH_2$, –CN, –$NO_2$, –$SO_3H$, –SH; а роль хвоста R – алкільні радикали: –$CH_3$,–$C_2H_5$ тощо, феніл –$C_6H_5$, бензил –$CH_2$–$C_6H_5$. До ПАВ відносяться тверді і рідкі мила, напр., натрій стеарат $C_{17}H_{35}COONa$, калій олеат $C_{17}H_{33}COOK$, відп.;

б) **поверхнево-інактивні речовини** (ПІР) – такі, що дещо підвищують поверхневий натяг. В основному це неорганічні електроліти: розчинні солі, луги, кислоти, в яких сили взаємодії між йонами вище, ніж між молекулами розчинника;

в) **поверхнево нейтральні** речовини (ПНР), що не змінюють поверхневий натяг, напр., моно- і олігосахариди у воді (глюкоза і сахароза, відп.).

Поверхнева активність визначається формулою: $\boldsymbol{A = -d\sigma/dc}$.

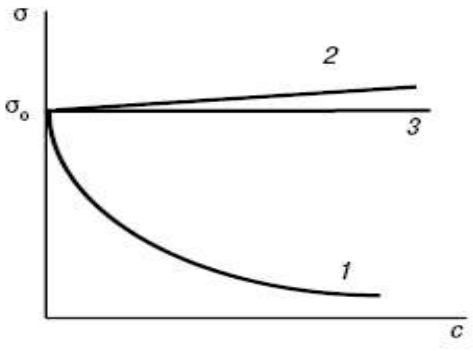



Рис. 3.14.7 – Ізотерми поверхневого натягу

Залежність поверхневого натягу від концентрації розчиненого ПАР, ПІВ, ПНР при сталій температурі називається **ізотермою** поверхневого натягу. Ізотерми поверхневого натягу для ПАР (крива 1), ПІР (пряма 2), ПНР (3) відображено графічно на рис. 3.14.7. Для ПІР існує лінійна залежність: $\sigma = \sigma_0 + kc$. Для ПАР – логарифмічна:

$$\sigma = \sigma_0 - b\ln(1 + ac),$$

де – *k, a, b* – сталі, що залежать від природи речовини та температури. Залежність відома як емпіричне **рівняння Шишковського.**

Залежність поверхневої активності водного розчину органічної речовини від довжини вуглеводневого залишку в складі її молекули описується правилом Дюкло-Траубе (1891): **«Поверхнева активність (*A*) ПАР органічної природи зростає у 3-3,5 рази зі збільшенням довжини радикала на одну $CH_2$-групу».** Тобто при переході від метанолу $CH_3OH$ до наступного гомолога – етанолу $C_2H_5OH$, поверхнева активність останнього збільшується у 3,5 рази.

Відсутність дифільної природи робить речовину ПНР, це стосується як вуглеводнів, що не мають функціональних груп, так речовин, в яких відсутній радикал, напр., мурашина кислота HCOOH.

### 3.14.2. Явище адсорбції.

Будь який процес поглинання однією речовиною іншої називається сорбцією. Розрізняють 1) **адсорбцію** (ад – на) – самочинне накопичення речовини на поверхні розділу фаз, що приводить до зменшення поверхневого натягу та надлишкової поверхневої енергії;

2) **абсорбцію (**аб – у, в) – проникнення речовини всередину ін. речовини. Розчинення газу в рідині є прикладом абсорбції.

Речовина, або фаза, на поверхні якої відбувається адсорбція, називається **адсорбент**. Речовина, що накопичується на поверхні адсорбента, називається **адсорбтив,** або **адсорбат.**

Існують 2 види адсорбції: 1) **фізична**, якщо адсорбат з поверхнею адсорбента пов'язаний слабкими силами Ван-дер-Ваальса або водневими зв'язками невеликої енергії. **Фізична** адсорбція – оборотний процес, що супроводжується **десорбцією** – віддаленням з поверхні адсорбента адсорбованої речовини; крім того підвищення температури зменшує цей вид адсорбції через збільшення швидкості десорбції. Прикладом цього виду є поглинання газів активованим вугіллям у протигазі;

2) **хімічна (хемосорбція)** – заснована на хімічній взаємодії адсорбату з поверхнею адсорбента з утворенням міцних йонних або ковалентних зв'язків; підвищення температури збільшує цей вид адсорбції.

Обидва види адсорбції є екзотермічними процесами.

**3.14.2.1. Адсорбція з розчину на поверхні поділу «газ-рідина»** $\frac{\Gamma}{P\uparrow}$.

У цьому випадку для дисперсної системи газ – чистий розчинник єдиною можливістю самодовільного зменшення надлишкової поверхневої енергії є зменшення площі поверхні за рахунок конденсації дрібних крапель туману до крапель мряки або ще більших крапель дощу.

Кількість адсорбованої речовини у поверхневому шарі рідини можна розрахувати за рівнянням Гіббса: $\Gamma = -\frac{d\sigma \cdot c_{сер.}}{dc \cdot RT}$, що зв'язує величину адсорбції ($\Gamma$) на межі «рідина – газ» з величинами поверхневого натягу ($\sigma$), який вимірюють, середньої концентрації розчину ($c_{сер.}$) і поверхневої активності ($A$).

Для ПАВ зі зменшенням $A$ через зменшення **σ**, $\Gamma > 0$, тобто позитивна – йде накопичення молекул ПАВ у поверхневому шарі; для ПІВ при збільшенні концентрації збільшується поверхневий натяг, поверхнева активність збільшується і $\Gamma < 0$, тобто адсорбція негативна, тоді з метою зменшення поверхневої енергії ПІВ уходять всередину розчину, а поверхневий шар рідини являє собою чистий розчинник.

**3.14.2.2. Адсорбція газу на тверду поверхню** $\frac{\Gamma\downarrow}{T}$. Типові приклади цього виду – адсорбція газуватих хлору, амоніаку твердим активованим вугіллям (до речі, CO – чадний газ вугіллям не поглинається). Адсорбція газу на твердому адсорбенті залежить від таких факторів: а) площі поверхні адсорбента (його роздрібнення), його пористості; б) від природи газу і адсорбента – спорідненням газу до поверхні адсорбента (полярні речовини краще адсорбуються на полярних адсорбентах: $SiO_2$, $Al_2O_3$, глина, алюмосилікати, а неполярні – на неполярних адсорбентах; сажа, тальк, активоване вугілля; в) концентрації або тиску газу (адсорбтиву); г) температури.

Вплив концентрації (тиску) газу на ефективність адсорбції пояснює ізотерма Ленгмюра, яка виражається рівняннями і графічно (рис. 3.14. 8):

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{c}{c+K} \quad \text{і} \quad \Gamma = \Gamma_\infty \frac{p}{p+K}$$

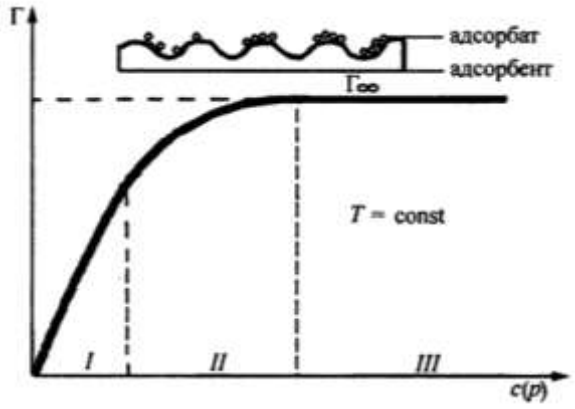


Рис. 3.14.8 – Ізотерма Ленгмюра

Рівняння добре описують адсорбцію на лінійних ділянках *I* і *III* графіка при малих та великих концентраціях (тиску газу). При малих концентраціях (C << K) кількість адсорбату пропорційна його концентрації (ділянка *I*). При C >> K, рівняння має вигляд $\Gamma = \Gamma_\infty$ і адсорбується гранично можлива кількість речовини. Ділянка *III* характеризує насичення адсорбента. Для середніх концентрацій характерна нелінійна ділянка кривої (*II*).

**3.14.2.3. Адсорбція з розчинів на твердих адсорбентах** $\frac{P\downarrow}{T}$ має деякі особливості, по-перше вона може бути а) **йонною**, тоді це адсорбція йонів з розчинів електролітів, яка відбувається тільки на полярних або заряджених поверхнях адсорбента. Ефект адсорбції у цьому випадку залежить від:

• величини заряду йонів: чим більший заряд, тим краще йони адсорбуються. Виняток для йона водню з найбільшою адсорбційною здатністю:

$$H^+ > Fe^{3+} > Al^{3+} > Ba^{2+} > Cu^{2+} > Mg^{2+} > K^+ > Na^+;$$

• від радіуса йонів і ступеня сольватації: при однакових зарядах краще адсорбуються йони з більшим радіусом, оскільки вони менше сольватовані. Катіони: $Li^+ < Na^+ < K^+ < NH_4^+ < Rb^+ < Cs^+$; аніони: $F^- < Cl^- < Br^- < I^- < CNS^-$.

б) **молекулярною**, тоді це адсорбція з розчину слабких електролітів або неелектролітів. Вона залежить від природи адсорбента, адсорбату та розчинника, особливо від полярності; концентрації розчину і температури.

### 3.14.3. Ефект змочування

Адсорбція розчинника на поверхні твердого адсорбента називається змочуванням. Гідрофільні полярні адсорбенти (силікагель, пористі стекла, глина) змочуються полярними розчинниками, які розтікаються на поверхні. Гідрофобні неполярні адсорбенти (сажа, вугілля) – неполярними.

Розглянемо схему краплі на твердій поверхні на рис. 3.13. 9, де $\sigma_{1,2}$ – поверхневий натяг на межі рідина – газ; $\sigma_{1,3}$ – поверхневий натяг на межі тверда речовина – газ; $\sigma_{2,3}$ – на межі твердої та рідинної речовин. Рівновага краплі визначиться сумою проекцій усіх сил, діючих у точці О, рівною 0. Проекція вектора $\sigma_{1,2}$ на вісь *x* дорівнює $\sigma_{1,2}\cdot\cos\theta$ (θ – краєвий кут). За складанням векторів у точці О одержуємо вираз, відомий як **рівняння Юнга** (1805): $\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2}\cdot\cos\theta = 0$, тоді $\cos\theta = \frac{\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}}{\sigma_{1,2}} = B$, де *B* – **критерій змочування**. За умов $B > 0$ вважають, що рідина змочує тверду поверхню; $B < 0$ – не змочує, що відповідає краєвим кутам $0 \le \theta < 90°$ – змочує, це випадок 3; $90° \le \theta \le 180°$ – не змочує, випадок 1; $\theta = 90°$ – рідина напівкруглої форми, має невелику площу контакту з поверхнею, погіршене змочування, випадок 2:

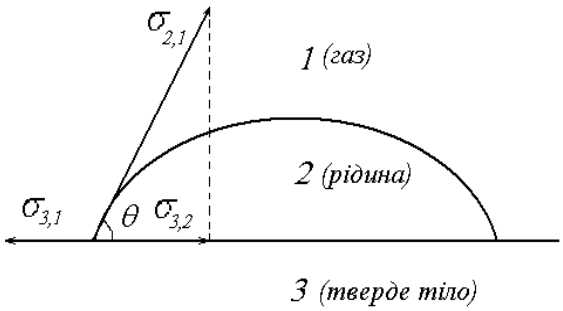
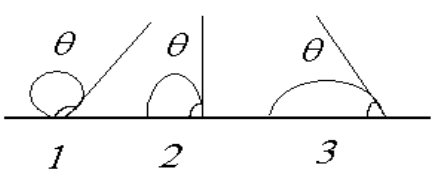


Рис. 3.14.9 – Трифазна система; у середовищі газу *1* крапля рідини *2* на твердій поверхні *3*




У випадку адсорбції (*a*) розчиненої речовини або газу твердим адсорбентом застосовують формули: $\boldsymbol{a = (c_0 - c)\cdot V/m_0}$ або $\boldsymbol{a = (m - m_0) / m_0 M}$, де $c_0$ і $c$ – концентрації вихідного і рівноважного розчину адсорбату; $V$ – об'єм розчину, $m_0$ – вихідна маса адсорбента; $m$ – маса адсорбента піс-

ля встановлення адсорбційної рівноваги; $M$ – молярна маса абсорбату. Зі зростанням концентрації ПАР адсорбція зростає до граничної величини – $\Gamma_{max}$, з утворенням на межі розділу фаз насиченого мономолекулярного шару: $\Gamma_{max} = \frac{1}{S_{мол} \cdot M}$, що дозволяє визначати площу поперечного їх перетину.

## Лекція 15
## Стабільність і руйнування колоїдних систем

3.15.1. Будова подвійного електричного шару.
3.15.2. Електрична будова колоїдних частинок.
3.15.3. Явище коагуляції: види, механізм коагуляції, фактори стійкості.

### 3.15.1. Будова подвійного електричного шару

Своїми дослідами та відкриттями професор Ф. Ф. Рейсс довів наявність заряду у частинок дисперсних систем.

Отже, на поверхні колоїдних частинок утворюється подвійний електричний шар (ПЕШ). Модель будови ПЕШ Штерна ураховує зовнішню адсорбцію протиіонів (за теорією шару Г.Ф. Гельмгольця) на поверхні твердої фази та тепловий рух протиіонів з утворенням дифузного простору (за моделлю будови ПЕШ Г. Гуї).

Потенціал дифузної частини ПЕШ називається електрокінетичним потенціалом, позначка ζ (дзета), або дзета-потенціалом. Потенціал електричного поля зі збільшенням відстані $r$ від поверхні ПЕШ нелінійне зменшується. ζ-потенціал визначається на відстані діаметра йона – $d$.

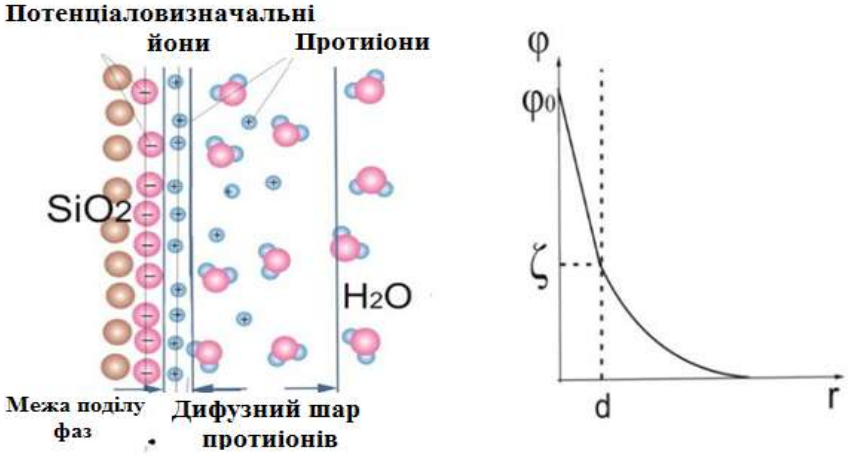



Рис. 3.15.10 – Будова подвійного електричного шару

### 3.15.2. Електрична будова колоїдних частинок

Електрокінетичні явища є наслідком електричних властивостей колоїдних частинок, наявності зарядів на межі «частинка ДФ – ДС» за типом ПЕШ на межі поділу фаз за моделлю Штерна. Розглянемо одержання колоїдного розчину малодисоційованого AgI за молекулярним рівнянням реакції:

$$\underset{\text{Стабілізатор}}{\underline{AgNO_3}}\,(\text{надлишок}) + KI = AgI\downarrow + KNO_3.$$

(Реагент, що знаходиться у надлишку, є стабілізатором, нехай це буде $AgNO_3$). Стабілізатор будує подвійний електричний шар за правилом Па-

нета-Фаянса-Пескова (правило вибіркової адсорбції): «**На поверхні кристалічного твердого тіла з розчину електроліту специфічне адсорбується йон, здатний добудовувати кристалічну ґратку або може утворювати з йоном, що входить до складу кристалу, малорозчинну сполуку**».

Йонне і коротке йонне рівняння реакції, відп.:

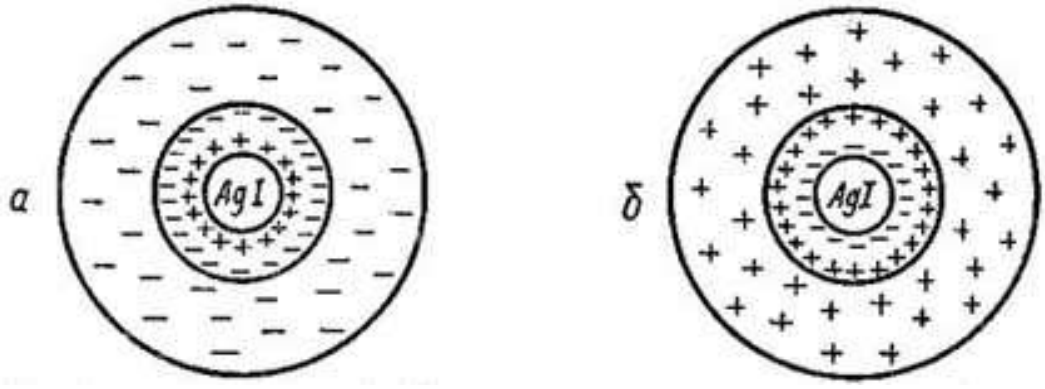
$\underline{Ag^+} + \underline{NO_3^-} + K^+ + I^- = AgI\downarrow + K^+ + NO_3^-$ і $\underline{Ag^+} + I^- = AgI\downarrow$

Утворення міцели при обмінній реакції починається з адсорбції надмалих кристаликів AgI, що складають основу майбутньої колоїдної частинки – агрегат, причому з ДС надлишку $AgNO_3$ на агрегаті відбувається вибіркова адсорбція $Ag^+$, споріднених з речовиною агрегату (осаду) AgI. Шар йонів $Ag^+$, що оточує агрегат, називається шаром потенціаловизначальних йонів. Разом з агрегатом вони утворюють ядро, що має заряд (у даному випадку $n+$). На поверхні ядра надлишкові йони протилежного знаку $NO_3^-$ утворюють спочатку адсорбційний шар, а дещо далі – дифузний (розмитий):

$$\{m[AgI]\cdot nAg^+\cdot(n\text{-}x)NO_3^-\}^{x+}\cdot xNO_3^-$$

| Агрегат | Потенціалоутворювальні йони | Протиіони | |
|---|---|---|---|
| | | протиіони адсорбційного шару | протиіони дифузного шару |
| я д р о, заряд $n+$ | | | |
| | адсорбційний шар, або шар Гельмгольця | | дифузний шар або шар Гуї |
| Гранула, або колоїдна частинка | | | |
| М і ц е л а | | | |

За умов зміни стабілізатора на надлишковий реагент КІ міцела змінює свою будову, оскільки на агрегаті адсорбуються споріднені йони $I^-$.




$\{[m(AgI)\cdot nAg^+]^{n+}\cdot(n-x)NO_3^-\}^{x+}\cdot xNO_3^-$ $\{[m(AgI)\cdot nI^-]^{n-}\cdot(n-x)K^+\}^{x-}\cdot xK^+$

Рис. 3.15.11 – Ілюстрація будови колоїдних міцел золю AgI за умов:
а) у надлишку $AgNO_3$; б) у надлишку КІ.

**Зверніть увагу!** Колоїдна частинка є зарядженою, її заряд за знаком співпадає зі знаком заряду і ядра, і потенціаловизначальних йонів. В електричному полі гранула рухається до електрода, зарядженого протилежно її заряду.

Отже, МІЦЕЛА – це нейтральна структурна колоїдна одиниця (частинка дисперсної фази), що оточується подвійним електричним шаром, тобто це асоціат молекул і йонів, що виникає самодовільно та утворює нову фазу в розчині.

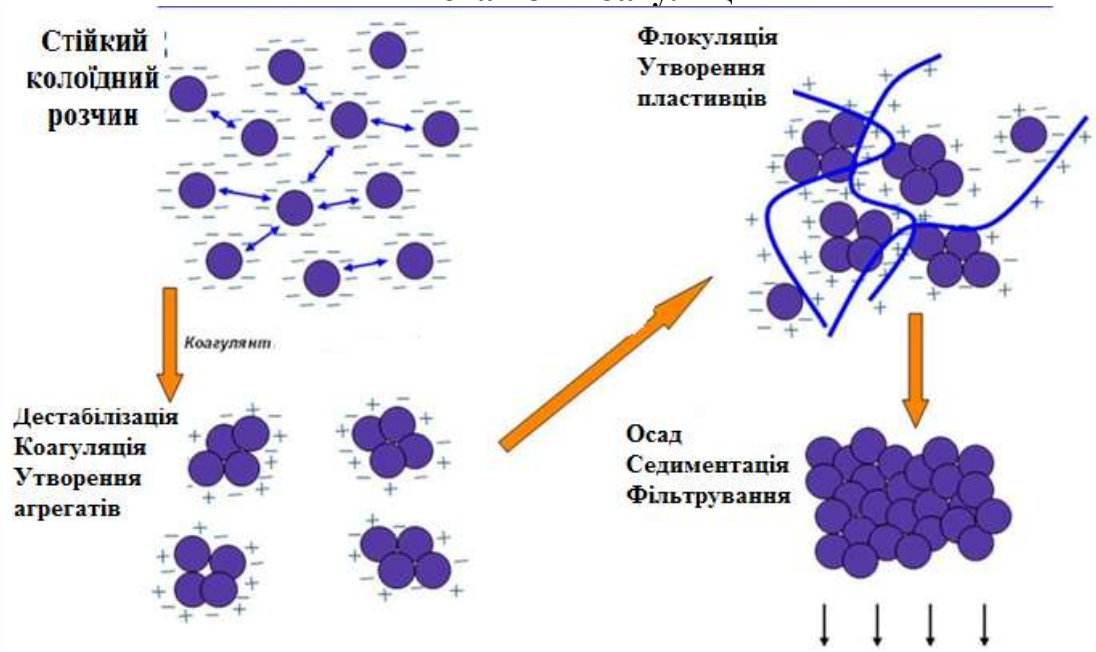
### 3.15.3. Явище коагуляції: види, механізм коагуляції, фактори стійкості

**Коагуляція** колоїдних розчинів – це процес руйнування колоїдного розчину через злипання частинок дисперсної фази і випадіння коагуляту в осад з розділенням розчину на окремі фази.

Коагуляція

Прихована — Явна

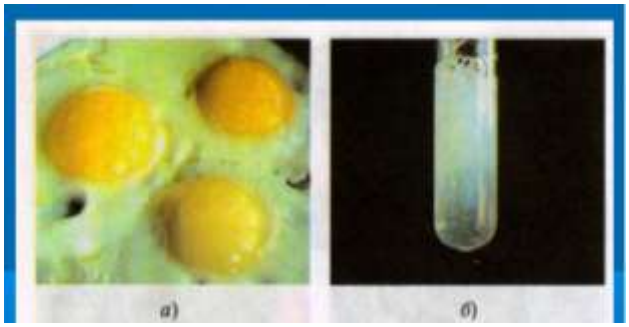
**Механізм коагуляції**




Зовнішні чинники, що спричинюють коагуляцію:

| Дія на структурно-механічний фактор стійкості колоїдів | Дія на електростатичний фактор стійкості колоїдів |
|---|---|
| 1. Додавання розчинів неелектролітів.<br>2. Механічна (струшування, вібрація) дія та ультразвук.<br>3. Різка зміна температури (нагрівання, охолодження).<br>4. Дія йонізуючого випромінювання, потужного світлового або лазерного потоку. | 1. Додавання розчинів електролітів (точніше йонів електроліту, протилежних за знаком заряду гранули).<br>2. Зміна pH розчину. |

## Коагуляція золів



*а*) через нагрівання; б) зміною pH середовища

Основна характеристика процесу коагуляції: **поріг коагуляції** (γ) – це найменша концентрація електроліту, за якою коагуляція стає явною. Формула для розрахунку порога коагуляції:

$$\gamma = \frac{c \cdot V}{V_з}$$

де C – концентрація електроліту, моль/дм$^3$; V – об'єм електроліту, дм$^3$; $V_З$ – об'єм золю, дм$^3$.

**Емпіричне правило Щульце-Гарді: «Поріг коагуляції є тим меншим, чим більшим є заряд коагулюючого йона».**

$$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 \ldots : \gamma_n = \frac{1}{z_1^6} : \frac{1}{z_2^6} : \frac{1}{z_3^6} \ldots : \frac{1}{z_n^6}$$

Для одно-, дво- та тризарядних йонів значення порогів коагуляції відносяться, як:

$$\gamma_1 : \gamma_2 : \gamma_3 = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{729} = 729 : 11 : 1.$$

Чим меншим є поріг коагуляції, тим вищою є коагулююча здатність йонів електроліту – коагулянту. Доведеними закономірностями коагуляції є такі:

1. При однаковому заряді йонів коагулююча здатність тим більша, чим більшим є радіус коагулюючого йона:

**для катіонів:** $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$;
$Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} > Mg^{2+}$;
**для аніонів:** $Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^- < CNS^-$.

2. Коагулююча здатність **органічних речовин вища**, ніж неорганічних.

3. Електростатична теорія коагуляції містить поняття критичний потенціал, вище за який система має порівнянну стійкість, а нижче – втрачає стабільність. Для більшості золів величина критичного ζ (дзета) потенціалу коливається навколо 0,03 В (≈ 30 мВ).

Причиною втрати стійкості та коагуляції колоїдної системи є саме **зменшення величини ζ-потенціалу**, *див*. рис. 3.15.10.

При збільшенні концентрації електроліту електрокінетичний потенціал зменшується і сягає величини критичного, при цьому золь втрачає стійкість, і настає коагуляція.

4. Попередньою стадією коагуляції при додаванні коагулюючого йона є перехід міцел золю до **ізоелектричного** стану, напр., для міцел золю AgI: $\{[m(AgI)\cdot nI^-]^{n-}\cdot(n-x)K^+\}^{x-}\cdot xK^+$, додавання електроліту $KNO_3$ призводить до збільшення концентрації йонів $K^+$, які у більшій кількості входять до адсорбційного шару протиіонів і знижують заряд гранули до нуля з фіксу-

ванням **ізоелектричного стану**: $\{[m(AgI)\cdot nI^-]^{n-}\cdot nK^+\}^0$.

Перехід до ізоелектричного стану послаблює агрегативну стійкість золю, останній руйнується, тобто відбувається стадія коагуляції з відокремленням фаз системи й явною **седиментацією** – осадженням осаду твердої фази.

Також нагадаємо, що величина, обернена порогу коагуляції ($C_п$), називається **коагулюючою здатністю електроліту** (позначка $V_{кз}$)**:**

$$V_{кз} = 1/C_п.,$$

а розрахунок **порогу коагуляції** здійснюють за формулою:

$$C_п = \frac{c_{електр.} \cdot V_{електр.}}{V_0 + V_{електр.}},$$

де $V_0$ і $V_{електр.}$ – об'єм золю та електроліту, *відп.*,

$c_{електр.}$ – концентрація електроліту-коагулянту.

### *Запитання до самоперевірки знань*

Знайдіть відповідність між гетеродисперсними системами певного агрегатного стану (Т, Р, Г – твердий, рідкий, газуватий, відп.) дисперсної фази і дисперсійного середовища, відміченими літерами, та їх прикладами, позначених цифрами:

| **1** Агрегатний стан дисперсної фази та дисперсійного середовища гетеродисперсної системи | | Приклад системи в природі | |
|---|---|---|---|
| А) Т – Т Б) Р – Р<br>В) Т – Г Г) Р – Т | | 1) дим 2) кристалогідрати 3) хліб<br>4) молоко 5) сталь 6) руда | |
| А№ | Б№ | В№ | Г№ |

*Виберіть правильну відповідь*

**2. Колоїдні розчини, аерозолі та грубодисперсні системи можна відрізнити від істинних розчинів**

А) за розмірами частинок, що видимі в мікроскоп Б) за густиною

В) за утворенням конуса Фарадея-Тіндаля Г) за каламутністю

**3. Ізотерма адсорбції – це функціональна залежність величини адсорбції від**

А) температури Б) часу адсорбції

В) концентрації адсорбату Г) величини поверхневого натягу

**4. Молекули поверхнево-активних речовин**

А) гідрофільні Б) гідрофобні В) дифільні Г) біполярні

**5. Поверхня алюміній оксиду краще змочується такими розчинниками**

А) спиртом Б) бензеном В) гексаном Г) однаково всіма розчинниками

**6. Міцела золю меркурій сульфіду, одержаного в надлишку гідрогеносульфуру, має такий заряд гранули** А) + Б) – В) 0

**7. Закономірності коагуляції описуються**

А) правилом Панета-Фаянса Б) правилом Дюкло-Траубе

В) рівнянням Стокса Г) правилом Шульце-Гарді

Д) законом Лапласа Е) ізотермою Ленгмюра

## Список використаної літератури


1. Голубєв А.В. Хімія. Навчальний посібник/ А.В. Голубєв, В.І. Лисін, І.В. Коваленко, Г.В, Тарасенко / За ред. акад. УАН Голубєва А.В. – К. : Кондор-Видавництво, 2013. – 548.
2. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія. – Л.: Центр Європи, 2001. – 864 с.
3. Глинка Н.Л. Задачи и упражнения по общей химии: учебно-практическое пособие для вузов/ Н.Л. Глинка /Под ред. В.А. Попкова, А.В. Бабкова. – 14 изд. – М. : Изд. Юрайт, 2015. – 236 с.
4. Воловик Л.С. та ін. Фізична хімія: підручник. – К.: «НІКОС», Центр навчальної літератури, 2007. 196 с.
5. Зінченко В.Ф. Загальна, колоїдна і неорганічна хімія : Конспект лекцій/ В.Ф. Зінченко, Г.В. Федорова, В.В. Костік, В.Ф. Шевченко. – Одеса: Вид-во «ТЕС», 2004. – 134 с.
6. Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія: підручник. – Київ: Центр учбової літератури, 2009. – 312 с.
7. Федорова Г.В. Органічна хімія: навчальний посібник / МОН України. – Одеса: Екологія, 2013. – 284 с.
8. Федорова Г.В. Методичні вказівки до організації самостійної роботи студентів з дисципліни «Хімія» за розділами «Органічна хімія», «Фізична хімія», «Колоїдна хімія» для студентів денної форми навчання спеціальність 207 «Водні біоресурси та аквакультура» : Навчальне видання / Федорова Г.В. – Одеса: ОДЕКУ, 2018. – 84 .
9. Федорова Г.В. Тлумачний словник з біогеохімії / Федорова Г.В. – К. : Центр учбової літератури, 2013. – 864 с.

Навчальне електронне видання

**Федорова Галина Володимирівна**

# ХІМІЯ

**(ОРГАНІЧНА ХІМІЯ , ФІЗИЧНА ХІМІЯ ТА КОЛОЇДНА ХІМІЯ)**

**Конспект лекцій**

**Видавець і виготовлювач**
Одеський державний екологічний університет
вул. Львівська, 15, м. Одеса, 65016
тел./факс: (0482) 32-67-35
E-mail: info@odeku.edu.ua
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи
ДК № 5242 від 08.11.2016