Алкани

1. Поняття про насичені вуглеводні, гомологічний ряд алканів

Алканами (насиченими вуглеводнями або парафінами) називають ациклічні вуглеводні, в яких всі атоми Карбону з'єднані між собою лише одинарними *σ*–зв'язками. Вони утворюють гомологічний ряд із загальною формулою $\boldsymbol{C_nH_{2n+2}}$. Насичені вуглеводні можуть бути ациклічними (аліфатичними) та аліциклічними.

Просторова будова та гібридизація в молекулах насичених вуглеводнів.

В молекулах алканів усі атоми зв'язані σ–зв'язками, в утворенні яких беруть участь гібридні sp^3–орбіталі *(рис.1.1.1)* . Витягнута грушоподібна форма цих орбіталей забезпечує більше перекривання їх з орбіталями атомів, що приєднуються до Карбону і цим стабілізують молекулу. Гібридні sp^3–орбіталі, перекриваючись з *s*–орбіталями атомів водню або sp^3–орбіталями сусідніх атомів Карбону, утворюють міцну тетраедричну структуру з чотирма σ–зв'язками, напрямленими під кутом 109°28*'* один до одного.

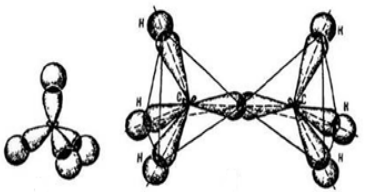

Рис.1.1.1

Найпростіші представники алканів – метан і етан. Молекула метану CH_4 має форму тетраедра, а молекула етану C_2H_6, містить сім *σ*–зв'язків: один зв'язок sp^3–sp^3 (C–C) і шість sp^3–*s* (C–H). Вона утворена двома вуглецевими тетраедрами *(рис.1.1.1)*:

Структурні (рис.1.1.2) та просторові будови (рис.1.1.3) молекул метану і етану:

```
    H          H   H
    |          |   |
H–C–H      H–C – C–H
    |          |   |
    H          H   H
```

Рис.1.1.2

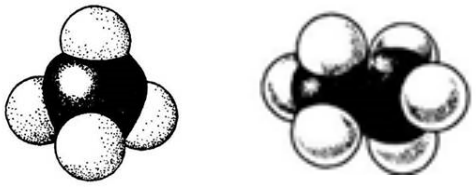

Рис.1.1.3

В інших алканів вуглецевий ланцюг має зигзагоподібну просторову конфігурацію.

Гомологічний ряд. Гомологічним рядом називається послідовність подібних за своєю будовою та хімічними властивостями речовин, що відрізняються одна від одної за складом молекул на одну або кілька гомологічних різниць. Гомологічна різниця CH_2 відповідає одному атому Карбону та двом атомам водню.

Метан CH_4 – перший член гомологічного ряду алканів. Послідовно додаючи до формули гомологічну різницю CH_2 можна одержати формули гомологів метану. Назви алканів за міжнародною номенклатурою утворюють з з грецького позначення числівників і суфікса ***–ан***.

Гомологічний ряд метану: CH_4 – метан; C_2H_6 – етан; C_3H_8 – пропан; C_4H_{10} – бутан; C_5H_{12} – пентан; C_6H_{14} –гексан; C_7H_{16} – гептан, C_8H_{18} – октан; C_9H_{20} – нонан; $C_{10}H_2$ – декан.

Алкани утворюють радикали. Назва радикала складається з назви відповідного алкану з заміною суфікса ***–ан*** на ***–ил*** або ***–іл***:

$–CH_3$ – метил; $–C_2H_5$ – етил; $–C_3H_7$ – пропіл; $–C_4H_9$ – бутил; $–C_5H_{11}$ – пентил; $–C_6H_{13}$ – гексил; $–C_7H_{15}$ – гептил, $–C_8H_{17}$ – октил; $–C_9H_{19}$ – нонил; $–C_{10}H_{21}$ – декил.

Ізомерія. В гомологічному ряду алканів спостерігається структурна ізомерія – ізомерія вуглецевого ланцюга, зумовлена різним порядком сполучення атомів Карбону. Метан, етан і пропан ізомерів не мають. Бутан існує у вигляді двох ізомерів, пентан – трьох. Зі збільшенням числа атомів Карбону в молекулі число можливих ізомерів зростає. Гексан існує у вигляді п'яти ізомерів, декан – сімдесяти п'яти.

2. Добування алканів

Добування алканів можливе такими способами:

а) з нафти і природного газу;

б) приєднання водню до алкенів і алкінів у присутності каталізаторів (Ni, Pt):

$$CH_3–C\equiv CH + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3–CH=CH_2 + H_2 \xrightarrow{Ni} CH_3–CH_2–CH_3;$$

пропін *пропен* *пропан*

в) взаємодія галогенпохідних вуглеводнів з металічним натрієм (реакція Вюрца):

$$CH_3–CH_2Cl + 2Na + ClCH_2–CH_3 \rightarrow CH_3–CH_2–CH_2–CH_3 + 2NaCl;$$

1 –хлоретан *бутан*

г) сплавлення натрієвих солей карбонових кислот з лугом:

$$CH_3–CH_2–COONa + NaOH \rightarrow CH_3–CH_3 + Na_2CO_3;$$

пропіонат натрію *етан*

д) суміш алканів одержують при нагріванні суміші CO і H_2 над каталізатором:

$$nCO + {}_{(2n+1)}H_2 \xrightarrow{200^0C} C_nH_{2n+2} + nH_2O.$$

е) відновлення галогенопохідних:

$$CH_3–CH_2–Cl + H_2 \xrightarrow{Pd} CH_3CH_3 + HCl.$$

Лабораторні методи одержання метану:

а) гідролізом карбіду алюмінію:

$$AI_4 + 12H_2O \rightarrow 4AI(OH)_3 + 3CH_4.$$

б) синтез з карбону і водню:

$$C + 2H_2 \xrightarrow[500^0C]{Ni} CH_4$$

в) конверсія CO і H_2:

$$CO + 3H_2 \xrightarrow[Ni]{t} CH_4 + H_2O$$

3. Фізичні властивості

Фізичні властивості насичених вуглеводнів закономірно змінюються з ростом числа атомів Карбону у їх складі:

- CH_4 − C_4H_{10} за нормальних умов є безбарвними газами, без запаху, які горять блакитним полум'ям з виділенням великої кількості тепла;
- C_5H_{12} – $C_{15}H_{32}$ – безбарвні рідини з бензиновим запахом;
- починаючи з $C_{16}H_{34}$ – білі тверді легкоплавкі речовини без запаху.

Зі збільшенням молекулярних мас сполук поступово зростають температури кипіння, температури плавлення та густина. Ізомери з більш розгалуженим Карбоновим ланцюгом, як правило, мають трохи меншу густину у рідкому та твердому стані, у порівнянні з ізомерами з нерозгалуженим ланцюгом.

4. Хімічні властивості

Метан, як і всі алкани, хімічно малоактивний – він не вступає в реакції приєднання, не взаємодіє з розчинами перманганату калію та лугів, бромною водою та холодною концентрованою сірчаною кислотою. Реакції окислення метану відбуваються лише за високої температури.

1. Горіння (повне окиснення). Усі алкани горять. При цьому утворюються вуглекислий газ і вода, та виділяється велика кількість тепла. Метан горить блідим синюватим полум'ям:

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

У результаті реакції виділяється велика кількість тепла, тому метан застосовують як горючий газ. Суміші метану з киснем у об'ємному співвідношенні 1:2 або з повітрям у об'ємному співвідношенні 1:10 є вибухонебезпечними.

Окиснення метану відбувається також за інших умов, в результаті чого утворюється метаналь:

$CH_4 + [O] \xrightarrow{400^0C,15МПа} CH_3OH$.

Окисленням твердих вуглеводнів одержують вищі карбонові кислоти, які використовуються для виробництва мила (де R_1 і $R_2 = C_{17}H_{35}$ і більше):

$R_1–CH_2–CH_2–R_2' + [O] \rightarrow R_1–COOH + R_2'–COOH + H_2O$.

2. Реакції неповного окиснення. Якщо кисню недостатньо, під час горіння утворюється Карбон (II) оксид (чадний газ) або Карбон:

$2CH_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO\uparrow + 4H_2O$; $CH_4 + O_2 \rightarrow C + 2H_2O$.

Часткове окислення відбувається важко з утворенням спиртів, альдегідів або Карбонових кислот.

3. Реакція розкладу (дегідрування). При сильному нагріванні без доступу кисню алкани розкладаються на карбон і водень (або ненасичені чи насичені вуглеводні і водень):

$CH_4 \xrightarrow[Ni]{350°C} C + 2H_2\uparrow$; $\underset{метан}{2CH_4} \xrightarrow{<1000°C} \underset{етин}{C_2H_2} + 3H_2\uparrow$;

$CH_3–CH_3 \xrightarrow{350°C} 2C + 3H_2\uparrow$; $\underset{етан}{CH_3–CH_3} \xrightarrow[Cr_2O_3]{300°C} \underset{етен}{CH_3=CH_3} + 3H_2\uparrow$.

3. Реакції заміщення (для алканів характерні реакції заміщення водню):

а) реакція галогенування. З фтором насичені вуглеводні реагують з вибухом, з хлором і бромом – при освітленні, або нагріванні, з йодом – не взаємодіють.

Хлорування відбувається поступово на світлі. Під час взаємодії з хлором і бромом відбувається заміщення атомів Гідрогену в молекулі алкана на атоми відповідного галогену:

1) $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$; *2)* $CH_3Cl + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + HCl$;

хлорметан *дихлорметан*

3) $CH_2Cl_2 + Cl_2 \rightarrow CHCl_3 + HCl$; *4)* $CHCl_3 + Cl_2 \rightarrow CCl_4 + HCl$;

трихлорметан *тетрахлорметан*

Під дією ультрафіолетового опромінення відбувається вибух:

$CH_4 + 2Cl_2 \rightarrow C + 4HCl$.

б) взаємодія з нітратною кислотою:

$$CH_3–CH_3 + HO–NO_2 \xrightarrow[H_2SO_4]{400^0C} CH_3–CH_2–NO_2 + H_2O;$$

етан *нітроетан*

в) взаємодія з концентрованою сульфатною кислотою:

$$CH_3–CH_3 + HO–SO_3H \xrightarrow{t^0} CH_3–CH_2–SO_3H + H_2O;$$

етан *сульфоетан*

4. Ізомеризація:

$$CH_3–CH_2–CH_2–CH_3 \xrightarrow[AlCl_3]{t^0} CH_2–\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}–CH_3.$$

n–бутан *2–метилпропан*

5. Реакції крекінгу. При високих температурах відбувається розщеплення молекул алканів з розривом зв'язків між атомами Карбону. Цей процес називаютькрекінгом. Під час крекінгу алканів утворюються ненасичені сполуки і алкани з меншою кількістю атомів Карбону у ланцюгу:

$C_5H_{12} \rightarrow CH_4 + C_4H_8$; $C_5H_{12} \rightarrow C_2H_6 + C_3H_6$; $C_5H_{12} \rightarrow C_3H_8 + C_2H_4$.

5. Застосування

Вуглеводні є продуктами для одержання пластмас, каучуків, миючих засобів, синтетичних волокон. Їх використовуються в медицині, косметології, будівництві тощо. Газоподібні вуглеводні є паливом у побуті і промисловості, рідкі служать моторним і ракетним паливом. На різних етапах переробки алканів отримують бензин, гас, мазут.

Метан є сировиною для виробництва різних хімічних продуктів. Так, неповним окисленням метану добувають ацетилен, метиловий спирт і формальдегід.

Етан у промисловому масштабі відокремлюють від природного газу як побічний продукт переробки нафти. Найважливіше застосування дана сполука знайшла як нафтохімічна сировина для синтезу етилену.

Вищі рідкі алкани служать основою масел. Окисленням вищих алканів, які містять 20–25 атомів Карбону, одержують синтетичні жирні кислоти. Ці кислоти використовують для виробництва мила, різких миючих засобів, лаків, емалей, мастила. Насичені вуглеводні, які містять 18–35 атомів Карбону – воскоподібні, м’які речовини, з суміші яких виготовляють парафінові свічки.

❖ ***Завдання для самоконтролю:***

1. *Що таке алкани? Назвіть їх загальну формулу та дайте їх загальну*

характеристику.

2. *Напишіть загальну формулу алканів, за якою складіть п'ять перших гомологів.*
3. *Які зв'язки в молекулі метану? Наведіть приклади основних характеристик ковалентних зв'язків.*
4. *Обчисліть об'єм кисню (н.у.), що витрачається на спалювання 1 л пропану.*
5. *Спалили етан кількістю речовини 0,1 моль. Який об'єм вуглекислого газу при н.у. виділився?*
6. *Обчисліть відносну молекулярну масу алкану, густина якого за воднем дорівнює 29.*
7. *Що таке ізомери? Напишіть структурні формули ізомерів пентану.*
8. *В результаті хлорування метану утворюється тетрахлорметан. Напишіть рівняння реакцій стадійного хлорування.*
9. *Напишіть структурні формули речовин:*
   а) 2,3 – диетилпентан;
   б) 2,3,4 – триметилгептан;
   в) 2,2 – диететилбутан;
10. *Через пропан масою 112 г пропустили хлор. Яка речовина і якою масою утворилася?*
11. *Виведіть формулу органічної речовини, якщо масові частка Карбону у сполуці дорівнює 80%, а відносна густина пари речовин за воднем становить 15.*
12. *Знайти формулу алкану, молярна маса якого становить 44 г/моль.*
13. *Виведіть формулу органічної речовини, якщо відомі масові частки елементів, які складають цю молекулу: C – 51,7%; H – 9,4%; Cl – 38,9%. Відносна густина пари речовини за повітрям дорівнює 3,19.*